朗道理论物理

量子力学（上）

上 册 目 录

第一章　量子力学的基本概念

§1. 测不准原理

每当我们试用经典力学和电动力学阐释原子现象时，总会得出与实验有明显矛盾的结论. 最明显的例子，是把通常的电动力学用于电子绕原子核作经典轨道运动的原子模型. 当电子作这种运动的时候，它和带电粒子的任何加速运动一样，会不断地辐射电磁波. 由于这种辐射，电子便会丧失能量，这将使它终于落入原子核中. 故按经典电动力学看来，原子将是不稳定的，但这与事实完全不符.

理论与实验之间如此深刻的矛盾，表明要建立一种适用于原子现象(即质量极小的一些粒子在极短间距内所发生的现象)的理论，需要根本改变基本的物理概念和定律.

为方便计，我们拿实验上观察到的**电子衍射现象**①，作为阐明这种根本改变的出发点. 当一均匀电子注穿过一块晶体时，发现出射波呈示一种强弱交替的图样，完全类似于电磁波衍射中所观察到的衍射图样，由此可见，在一定的条件下，质点(此例中为电子)的行为中会表现出属于波动过程的特征.

这种现象与习常的运动观念之间的矛盾，究竟尖锐到什么地步，最好用以下的假想实验说明，它是晶体的电子衍射实验的一种抽象化. 设想有一块电子不能穿透的屏板，板上开有两道狭缝. 让

① 电子衍射现象实际上是在量子力学建立以后才发现的. 但在我们的论述中，我们不去拘泥于理论的历史发展顺序，而是尽量采用这样的讲法，使得量子力学的基本原理与实验现象之间的联系表达得最为清楚.

电子注[①]通过其中的一个狭缝，(遮住另一个狭缝)，则在狭缝后放置的连续幕上可以得到某一强度分布图样；应用同样的方法，遮闭第一个狭缝并揭开第二个狭缝，可得另一个图样. 现在让电子注同时通过这两个狭缝，我们根据通常的经典观念，一定会设想所得的图样不过是原先两个图样的简单叠合：因为每一个电子都沿自己的轨道运动，只通过狭缝之一，而不会影响正在通过另一个狭缝的电子. 可是，电子衍射现象表明，由于干涉作用，我们所得的衍射图样实际上并不等于每一个单狭缝所分别给出的那两个衍射图样之和. 十分明显，这个结果无法与电子的轨道运动观念相协调.

因此，统辖原子现象的力学——**量子力学或波动力学**——必须建立在与经典力学根本不同的运动观念的基础上. 量子力学中并不存在粒子轨道之类的概念. 这就构成了 1927 年[②]W. 海森伯所发现的量子力学基本原理之一所谓**测不准原理**的主要内容.

从抛弃经典力学的习常观念这一角度讲来，测不准原理的内容也许可以说是消极的. 诚然，这个原理的本身，还不足以作为建立新的粒子力学的基础. 这样一种新的理论，自应建立在若干积极论断的基础上，这将在以后(§2)讨论. 但是，为了能够表述这些论断起见，我们有必要首先弄清量子力学所面临的问题的提法. 为此，我们先来考察一下量子力学和经典力学内在关系间的特殊性质. 凡是一个更为普遍的理论，往往可用完整的逻辑形式表述出来，并且独立于那些作为它的极限情形的较窄理论. 例如相对论力学可以建立在自己的基本原理的基础上，无需参考牛顿力学. 可是，当我们表述量子力学的基本概念时，原则上却不能不

① 假定粒子注是如此稀疏，以致粒子间的相互作用可以略去不计.

② 值得指出，量子力学的完整数学表述，是在测不准原理发现之前，由 W. 海森伯和 E. 薛定谔在 1925—1926 年间建立起来的，测不准原理体现了这一数学表述的物理内容.

用到经典力学．一个电子[①]没有确定的轨道，这一事实本身意味着这个电子也不会有其它甚么动力学标志[②]．于是就很清楚，对于一个只包含量子客体的系统讲来，势必完全不可能建立起任何逻辑上独立的力学．对电子运动作出定量描述的可能性，要求同时存在一些物理客体，这些物理客体在足够精确的范围内服从经典力学．如果一个电子和这样的"经典客体"相作用，后者的状态一般讲来会有所变更，这一变更的性质及大小依赖于电子的状态，从而就可以用来定量描述电子的状态．

因而，"经典客体"通常称为**仪器**，它和电子的作用就称为**测量**．但是有必要强调指出，我们在这里根本没有讨论物理观测者所参与的"测量"过程．量子力学中所谓的**测量**，我们总是把它理解为与任何观测者无关的发生于经典客体和量子客体之间的任一相互作用过程．测量概念在量子力学中的重要性是由N．玻尔所阐明的．

我们已把"仪器"定义为在足够精确范围内服从经典力学的一个物理客体，例如一个质量足够大的物体．但不能因此认为仪器必然是宏观的．在一定条件下，微观客体也能起部分仪器的作用，因为"具有足够的精确度"这一概念取决于所设的具体问题．例如威耳孙云室中的电子运动，可用它所遗留的云迹观察之，这种云迹的粗细远大于原子尺度；当用这样低的精确度确定轨道时，电子完全是一个经典客体．

由此可见，量子力学在物理理论中占有一个很不平常的地位；

---

① 为简便计，在本节及以后各节中，凡是讲到"一个电子"的地方，可以一般地理解为一个具有量子特性的任何客体，即指不服从经典力学而服从量子力学的粒子或粒子系统．

② 我们所指的是标志电子运动的那些量，而不是指标志粒子本身的电荷、质量等等参量．

它把经典力学作为一种极限情形而包含之，但在它的自身表述中，同时又需要这一极限情形.

现在可以来表述一下量子力学问题的提法. 一种典型的问题是：用前次测量的已知结果，去预断下一次的测量结果. 除此以外，我们以后将看到，量子力学中的各种物理量(例如能量)所能采取的数值，即作为该量的测量结果所能得到的数值，它们的值域和经典力学相比一般讲来是受限制的. 量子力学方法必须告诉我们怎样来确定它们的各种允许值.

量子力学中的测量过程具有一种十分重要的特性：它总是要影响到被测的电子，并且在给定的测量精确度范围内，原则上不可能使这种影响变得任意小. 测量得愈精确，它所给予的影响就愈大，只有在精确度极低的测量中，被测客体所受的影响才能很小. 测量的这种性质，逻辑上是由于电子的动力学标志仅仅作为测量本身的结果才能表现出来；十分明显，如果测量过程对客体的影响可以任意地小，这就意味着被测之量本身具有一个和测量无关的定值.

在各种测量中，电子的坐标测量具有基本的意义. 在量子力学的适用限度内，对一个电子所施行的坐标测量① 总是可以达到需要的任何精确度.

现在假定对一个电子的坐标相继测量了许多次，每次相隔的时间固定为 Δt. 这些测量结果，一般讲来，并不位于一条光滑的曲线上. 而是相反，测量得愈精确，这些结果会变化得愈不连续愈不规则；正好和电子不存在轨道的概念相一致. 只有在极为粗略地测量电子坐标的情形下，例如，在威耳孙云室中根据蒸气凝成的液滴确定电子坐标的情形下，才会得到一条相当光滑的轨道.

现在让测量的精确度保持不变，我们把测量之间的时间间隔

---

① 我们再强调一遍，所谓"施行测量"是指一个电子和一个经典"仪器"的相互作用，丝毫也没有预设外界观测者的存在.

Δt 加以缩短，那末，相邻的测量当然就会给出坐标的相邻值．一系列相继测量之后所得的结果，虽然都会落到某一很小的空间范围内，可是它们将在这个区域内毫无规则地分布着，并不位于任一光滑曲线上．特别是 Δt 趋向于零时，相继测量的结果毫不趋于同一直线上．

这种情况表明，量子力学中并不存在经典意义下的粒子速度概念，经典的粒子速度，就是指两个时刻的坐标之差除以这两个时刻的时间间隔 Δt 后当 Δt 趋向于零时所得的极限．不过，以后我们会看到，量子力学中可以建立一个合理的定义，用来表示某一给定时刻的粒子速度，并且当量子力学转向经典力学时，这个速度也随之转为经典的速度．可是，在经典力学中，一个粒子在任一给定时刻可以同时具有确定的坐标和确定的速度，而在量子力学中，情况则完全不同．如果测量结果发现电子具有确定的坐标，那末，它就不可能同时具有任何确定的速度．反之，具有确定速度的电子，就不可能具有确定的空间位置．事实上，坐标和速度的同时存在就意味着一条确定轨道的存在，这正是电子所没有的．由此可见，在量子力学中，一个电子的坐标和速度是两个不能同时确切测量的量，也就是两个不能同时具有定值的量．我们也可以说，电子的坐标和速度是两个无法同时存在的量．以后我们还要导出一个定量的关系式，用来判断坐标和速度同时进行非精确测量的可能性．

经典力学对一个物理系统的状态进行完全描述时，可以采用该系统在某一给定时刻的所有坐标值和所有速度值；有了这些初值后，通过运动方程，就能完全确定该系统在今后所有时刻的行为．这样的描述，在量子力学中在原则上则是不可能的，因为坐标及其相应的速度值不可能同时存在．所以量子系统的状态描述所用的量要比经典力学来得少，也就是不及经典描述那样详尽．

由此引出的一个重要结论，是关于量子力学中所作的预断的

性质问题. 经典描述足以完全精确地预断一个力学系统的未来运动，可是量子力学中详尽性较差的描述显然不足以做到这一步. 这就是说，一个电子即使处于被量子力学描述得尽可能完备的状态中，它在今后时刻的行为原则上仍然是不肯定的. 从而量子力学对电子的未来行为不可能作出完全肯定的预断. 对一个给定的电子初态而言，下一次的测量就有可能得出各种结果. 量子力学的问题仅在于确定该次测量中测得各种可能结果的几率. 当然在某种情况下，某一特定测量结果的几率也有可能等于一；对这样的测量讲来，所测结果是唯一的，亦即是肯定的.

量子力学中所有的测量过程可以分成两类. 其中有一类居多数，这类测量不管系统处于什么状态，都不能测得唯一的肯定结果. 另外一类测量，它的每一种可能结果都能从某种相应状态中肯定地测得. 后一类测量在量子力学中占有重要的地位，称为**可以预断**的测量. 由这种测量所确定的状态、它的定量标志称为量子力学中的**物理量**. 如果在某一态中，某种测量总是给出唯一的肯定结果，我们就说该态中相应的物理量具有定值. 今后我们对"物理量"一词，总是理解为此处所指的含义.

今后我们一再会看到，量子力学中远非任意一组物理量都能同时测量，即都能同时具有定值. 我们早已讲过一个例子，就是一个电子的坐标和速度. 在量子力学中起着巨大作用的是具有下述性质的一组物理量：这组量能够同时测量，并且当它们同时具有定值的时候，再也没有别的物理量(只要不是这一组量的函数)能在该态中再具有定值. 我们把这样的一组物理量称为一个**完全集合**.

电子状态的任何描述全都来自某种测量结果. 现在来讲一下量子力学中对一个状态进行**完全描述**的含义. 完全描述的态是由物理量的某一完全集合同时测量的结果所产生的. 根据这样的测量结果，我们就能确定下一次任何测量中各种所得结果的几率，并

与首次测量(完全测量)之前的电子历史无关.

今后(§14 除外)我们总是把一个量子系统的状态理解成为这种完全描述的态.

§2. 叠加原理

量子力学中的运动概念和经典力学相比较有了根本性的改变，当然，这就要求理论的数学表述作出同样的根本改变. 对此，我们必须首先考虑量子力学中态的描述方法.

我们用 q 表示量子系统的一个坐标组，用 dq 表示这组坐标的微分乘积. dq 通常称为该系统**位形空间**中的一个体积元；对一个粒子来讲，dq 等同于普通空间中的一个体积元 dV.

量子力学的数学表述基于这样的一个命题：在某一给定时刻，一个系统的状态可以用一个确定的坐标函数 $\Psi(q)$（通常为复函数）描述之. 这个函数的模量平方确定了坐标值的几率分布：对系统进行坐标测量时，测量所得诸值处于位形空间的 dq 体积元内的几率等于 $|\Psi|^2dq$. Ψ 函数称为该系统的**波函数**①.

知道波函数后，我们还能在原则上算出任何其它测量(不一定是坐标测量）结果的几率. 所有这些几率都可由 Ψ 和 Ψ^* 的双线性表式所确定. 这种表式的最一般形式为

$$\iint \Psi(q)\Psi^*(q')\phi(q,q')dqdq', \tag{2.1}$$

其中的 $\phi(q,q')$ 函数依赖于测量的结果及性质，积分则遍及整个位形空间. 坐标值的几率式 $\Psi\Psi^*$ 本身，也是属于这种类型的一个表式②.

---

① 波函数是由薛定谔于 1926 年首先引入量子力学的.

② (2.1)式中当 $\phi(q,q')=\delta(q-q_0)\delta(q'-q_0)$ 时可得 $\Psi(q_0)\Psi^*(q_0)$，其中的 δ 代表后面 §5 中定义的德耳塔函数；q_0 为一组坐标值，我们欲求其几率.

一般讲来，系统的状态及其波函数会随时间变化．在这种意义下，波函数也可以看成是时间的函数．如果某一起始时刻的波函数是已知的，那么，根据状态的完全描述这一概念本身所具的含义，在原则上可确定此后每一时刻的波函数．波函数对时间的具体依赖关系，将由以后导出的方程式确定之．

根据定义，一个系统的各种可能坐标值的几率总和必须等于一．故 $|\Psi|^2$ 对整个位形空间的积分结果必须等于一：

$$\int |\Psi|^2 dq = 1. \tag{2.2}$$

这个等式称为波函数的**归一化条件**．如果 $|\Psi|^2$ 的积分是收敛的，那么，只要适当选择函数 Ψ 中的常系数，总能使 Ψ 得到归一化．但是，我们在以后还会碰到 $|\Psi|^2$ 的积分为发散的波函数．以致 Ψ 无法用条件(2.2)加以归一化．当然，这种情形下的 $|\Psi|^2$ 并不代表坐标的绝对几率值，但是，在位形空间中两个不同点处的 $|\Psi|^2$ 的比值，则给出这两处坐标值的相对几率．

凡用波函数算出并且具有直接物理意义的各种量，都呈(2.1)式的形式，式中的 Ψ 总是跟 Ψ^* 乘在一起，由于这一点，归一化的波函数显然可以包含一个具有 $e^{i\alpha}$ (α 为任一实数) 形式的不确定的常周相因子，这个因子的模量等于一．这种不确定性原则上是无法消除的；但它无关紧要，因为它并不影响任何物理结果．

量子力学的积极内容是建立在有关波函数性质的一系列假定的基础之上的．这些假定如下：

设在波函数为 $\Psi_1(q)$ 的态中进行某种测量可以获得可靠的肯定结果(称为结果 1)，而在 $\Psi_2(q)$ 的态中进行这种测量也可以获得可靠的肯定结果 2．那么可以假定，在 Ψ_1 和 Ψ_2 的任一线性组合所给出的态中，即在任一具有 $c_1\Psi_1+c_2\Psi_2$ 函数形式 (其中 c_1 和 c_2 为常数)的态中，进行该种测量所得的结果或者是 1，或者是 2．

此外，还可进一步假定，只要以上两个态的时间依赖关系是已知的，也就是一个由函数 $\Psi_1(q,t)$ 给出，另一个由函数 $\Psi_2(q,t)$ 给出，那末，它们的任一线性组合也给出了这个组合态的可能的时间依赖关系．以上这些假定，构成了量子力学的一个首要原理，称为**状态叠加原理**．从这个原理可以立刻知道，波函数所满足的一切方程必须对 Ψ 保持线性．

现在让我们考虑一个系统，它由两个子系统所组成，并且假定这个系统处于这样的状态，它的每一个子系统都是完全描述的①．那末我们可以断言，第一个子系统的 q_1 坐标几率和第二个子系统的 q_2 坐标几率彼此无关，从而整个系统的几率分布必然等于这两个子系统的几率分布的乘积．这就是说，该系统的波函数 $\Psi_{12}(q_1,q_2)$ 可以表为这两个子系统波函数 $\Psi_1(q_1)$ 和 $\Psi_2(q_2)$ 的乘积：

$$\Psi_{12}(q_1,q_2)=\Psi_1(q_1)\Psi_2(q_2), \tag{2.3}$$

如果这两个子系统没有相互作用，那么，整个系统及其部分之间的上述波函数关系式在今后各时刻仍将保持不变，即可写成

$$\Psi_{12}(q_1,q_2,t)=\Psi_1(q_1,t)\Psi_2(q_2,t). \tag{2.4}$$

§3. 算　符

现在来考虑某一标志量子系统状态的物理量 f．严格讲来，我们下面所讨论的量不是一个，而是同时有一组完全集合．但由于对问题的讨论没有多大差别，为简明计，下面只讲一个物理量．

在量子力学中，一个给定物理量所能取的诸数值称为它的**本征值**，这些数值的集合则称为该量的**值谱**．在经典力学中，一般讲来，物理量具有连续值．量子力学中也有一些物理量（例如坐标），

① 当然，这意味着整个系统的态也是完全描述的．但应强调指出相反的情况并不成立：如果整个系统的态是完全描述的，一般讲来，它并不能由此确定各个个别部分的态（尚可见 §14）．

它们的本征值具有连续的值域；这种情形下的本征值称为具有**连续谱**. 可是，量子力学中除了这些量以外，还有其它一些量，它们的本征值是一组分立的数值；这种情形我们称为具有**分立谱**.

为简单计，我们假定所考虑的量 f 具有分立谱；连续谱的情形将在§5中讨论. f 的本征值用 f_n 表示，下标 n 可取 0, 1, 2, 3, …等值. 我们还用 Ψ_n 表示系统的一个状态波函数，该态中的 f 具有确定的 f_n 值. 这个波函数 Ψ_n 称为所给物理量 f 的**本征函数**. 假定每一个这样的波函数已经归一化，即有

$$\int|\Psi_n|^2dq=1. \tag{3.1}$$

假定该系统处于波函数为 Ψ 的某一任意状态中，对之进行物理量 f 的测量结果可得 f 的某一本征值 f_n. 根据状态叠加原理可以断言，波函数 Ψ 必然是这样一些本征函数 Ψ_n 的线性组合，这些 Ψ_n 所对应的各个 f_n 值都能在 Ψ 态中测到，且其几率不等于零. 因此在一般情形下，任一态的 Ψ 函数可表成下列级数形式：

$$\Psi=\sum_n a_n\Psi_n, \tag{3.2}$$

式中对所有的 n 求和，a_n 是一些常系数.

由此得出结论，任何波函数可以用任一物理量的一套本征函数来展开. 使上述展开式得以成立的那一套函数称为一个**完备组**(**或封闭组**).

当系统处于波函数为 Ψ 的态时，展开式(3.2)足以确定在该态中找到物理量 f 具有任一给定 f_n 值的几率(即测量结果为 f_n 值的几率). 正如上节所述，这些几率应由 Ψ 和 Ψ^* 的某种双线性表式所确定，这种表式对 a_n 和 a_n^* 而言因而也是双线性的. 当然，这样的表式还必须是正量. 最后，当系统处于波函数 $\Psi=\Psi_n$ 的态中时，f_n 值的几率必须等于一，当波函数 Ψ 的展开式(3.2)中不含

Ψ_n时，f_n 值的几率必须等于零．能够满足上述诸条件的唯一正量只能是系数 a_n 的模量平方．我们就得到这样的结论，展开式(3.2)中每一个系数的模量平方值 $|a_n|^2$，确定了波函数为 Ψ 的态中物理量 f 具有相应值 f_n 的几率．各种 f_n 值的几率总和必须等于一；换句话说，以下关系式必须成立：

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{3.3}$$

如果函数 Ψ 未经归一化，(3.3) 式也就不再成立．此时 $\sum_n |a_n|^2$ 将由 Ψ 和 Ψ^* 的某一双线性表式所确定，这个表式当 Ψ 归一化后必须等于一．这样的表式只能是积分式 $\int \Psi\Psi^* dq$．故下式必须成立：

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \Psi\Psi^* dq. \tag{3.4}$$

另一方面，如果我们用 Ψ 去乘 Ψ^*(Ψ 的共轭复函数)的展开式 $\Psi^* = \sum_n a_n^* \Psi_n^*$，积分之，可得

$$\int \Psi\Psi^* dq = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi dq,$$

将此式和(3.4)式比较，我们有

$$\sum_n a_n a_n^* = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi dq,$$

由此可以导出下列公式：

$$a_n = \int \Psi\Psi_n^* dq. \tag{3.5}$$

这个公式确定了 Ψ 函数对 Ψ_n 本征函数组展开时的系数 a_n．

如果把(3.2)式代入上式，可得

$$a_n=\sum_m a_m\int\Psi_m\Psi_n^*dq,$$

由上式显然可知，本征函数组必须满足以下条件：

$$\int\Psi_m\Psi_n^*dq=\delta_{nm}, \tag{3.6}$$

$n=m$ 时其中的 $\delta_{nm}=1$，$n\neq m$ 时 $\delta_{nm}=0$. $m\neq n$ 时乘积 $\Psi_m\Psi_n^*$ 的积分等于零，这一事实称为 Ψ_n 函数组的**正交性**. 因此，Ψ_n 本征函数组构成一套正交的归一化的完备函数组（或简称为**正一系**）.

现在来引入物理量 f 在某一给定态中的**平均值** $\bar{f}$ 的概念. 根据通常的平均值定义，我们把平均值 $\bar{f}$ 定义为该量的所有本征值 f_n 分别乘以相应的几率值 $|a_n|^2$ 后相加所得的总和，即

$$\bar{f}=\sum_n f_n|a_n|^2. \tag{3.7}$$

我们来写出 $\bar{f}$ 的一个表式，这个表式中不含 Ψ 的展开系数 a_n 而只含 Ψ 函数本身. 鉴于(3.7)式中出现乘积 $a_na_n^*$，显然，欲求的表式对 Ψ 和 Ψ^* 必须是双线性的. 我们引入某种数学**算符**. 用 $\hat{f}$ 表示之①，并定义如下. 令 $(\hat{f}\Psi)$ 为算符 $\hat{f}$ 作用于函数 Ψ 后所得的结果. 我们定义的 $\hat{f}$，是使 $(\hat{f}\Psi)$ 和共轭复函数 Ψ^* 相乘后的积分结果等于平均值 $\bar{f}$：

$$\bar{f}=\int\Psi^*(\hat{f}\Psi)dq. \tag{3.8}$$

很易证明，$\hat{f}$ 在一般情形下是一个线性② 积分算符. 实际上，应用 a_n 的表式(3.5)，可以把(3.7)式的平均值定义改写成

---

① 我们约定，凡在字母上加一符号"^"者代表算符.

② 一个算符具有以下性质者，称为线性的：

$$\hat{f}(\Psi_1+\Psi_2)=\hat{f}\Psi_1+\hat{f}\Psi_2 \text{ 及 } \hat{f}(a\Psi)=a\hat{f}\Psi,$$

其中 Ψ_1 和 Ψ_2 为任意函数，a 为任意常数.

$$\bar{f}=\sum_n f_n a_n a_n^*=\int\Psi^*\left(\sum_n a_n f_n \Psi_n\right)dq,$$

和(3.8)式比较，可以看出算符 $\hat{f}$ 作用于函数 Ψ 的结果呈以下形式：

$$(\hat{f}\Psi)=\sum_n a_n f_n \Psi_n, \tag{3.9}$$

如果把(3.5)式的 a_n 代入上式，我们就发现 $\hat{f}$ 是一个以下形式的积分算符：

$$(\hat{f}\Psi)=\int K(q,q')\Psi(q')dq', \tag{3.10}$$

其中的函数 $K(q,q')$(称为该算符的核)为

$$K(q,q')=\sum_n f_n \Psi_n^*(q')\Psi_n(q). \tag{3.11}$$

因此，量子力学中的每一个物理量都有一个确定的线性算符与之相应.

由(3.9)式可知，如果函数 Ψ 就是本征函数 Ψ_n 之一(此时所有的 a_n 除了一个以外都等于零)，那么，用算符 $\hat{f}$ 作用之后，就等于这个函数乘上它的相应本征值 f_n:

$$\hat{f}\Psi_n=f_n\Psi_n \tag{3.12}$$

[此后凡不会发生混淆之处，常把$(\hat{f}\Psi)$表式中的括号略去；将该算符视为作用在它后面所跟的表式上]. 因此我们可以说，所给物理量 f 的诸本征函数均为下列方程之解：

$$\hat{f}\Psi=f\Psi,$$

其中的 f 是一个常数，当上述方程具有满足所需条件的解答时，这个常数所能采取的诸数值即为本征值. 以后将会看到，许多物理量的算符形状可以通过直接的物理考虑确定之，上面所讲的算符性质，使我们有可能通过解 $\hat{f}\Psi=f\Psi$ 方程而求出其本征函数及本

征值.

一个实物理量的本征值及其在每个态中的平均值都是实数. 这一点限制了它的相应算符. 令(3.8)式等于它的复共轭式, 可得以下关系:

$$\int \Psi^*(\hat{f}\Psi)\,dq = \int \Psi(\hat{f}^*\Psi^*)\,dq, \tag{3.13}$$

其中的 $\hat{f}^*$ 代表 $\hat{f}$ 的复共轭算符①. 一般讲来, 这个式子对任意的线性算符不一定成立, 因而它对算符 $\hat{f}$ 的形式是一种限制. 对任意的算符 $\hat{f}$ 讲来, 我们可以求出它的**转置算符** $\tilde{\hat{f}}$, 其定义如下:

$$\int \Phi(\hat{f}\Psi)\,dq = \int \Psi(\tilde{\hat{f}}\Phi)\,dq, \tag{3.14}$$

式中的 Ψ 和 Φ 是两个不同的函数. 如果令 Φ 等于 Ψ 的共轭复函数 Ψ^*, 再和(3.13)式比较, 我们就有

$$\tilde{\hat{f}} = \hat{f}^*, \tag{3.15}$$

满足这个条件的算符称为**厄密算符**②. 这样一来, 在量子力学的数学表述中, 和实物理量相对应的算符就必须是厄密算符.

我们还可以纯形式地考虑复物理量, 即其本征值为复数的物理量. 假定 f 是这样一个量. 则可引进其共轭复量 f^*, 它的本征值和 f 的本征值成共轭复数关系. 我们用 $\hat{f}^+$ 代表 f^* 所对应的算符. $\hat{f}^+$ 称为算符 $\hat{f}$ 的**厄密共轭**算符, 一般讲来它不同于复共轭算符 $\hat{f}^*$: f^* 在 Ψ 态中的平均值为

$$\bar{f}^* = \int \Psi^*\hat{f}^+\Psi\,dq.$$

另一方面, 我们有

---

① 对算符 $\hat{f}$, 如果有 $\hat{f}\psi = \phi$, 则复共轭算符 $\hat{f}^*$ 可通过 $\hat{f}^*\psi^* = \phi^*$ 加以定义.

② 对(3.11)形式的线性积分算符而言, 厄密条件相当于该算符的核必须满足 $K(q,q') = K^*(q',q)$.

$$(\bar{f})^* = \left[\int \Psi^* \hat{f} \Psi dq\right]^* = \int \Psi \hat{f}^* \Psi^* dq$$

$$= \int \Psi^* \tilde{\hat{f}}^* \Psi dq$$

以上两式相等，得

$$\hat{f}^+ = \tilde{\hat{f}}^* \tag{3.16}$$

显然，$\hat{f}^+$一般讲来并不等于$\hat{f}^*$.

条件(3.15)现在可写成

$$\hat{f} = \hat{f}^+ \tag{3.17}$$

因此，一个实物理量的算符等于它的厄密共轭算符(厄密算符也称为自轭算符).

对一个厄密算符讲来，属于不同本征值的本征函数彼此正交. 现在来讲一下如何直接证明这种正交性. 设 f_n 和 f_m 为 $\hat{f}$ 的两个不同本征值，Ψ_n 和 Ψ_m 为其相应的本征函数：

$$\hat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n, \quad \hat{f}\Psi_m = f_m\Psi_m.$$

第一式两边各乘 Ψ_m^*，第二式经过复共轭后再在两边各乘 Ψ_n，然后两式相减，得

$$\Psi_m^*\hat{f}\Psi_n - \Psi_n\hat{f}^*\Psi_m^* = (f_n - f_m)\Psi_n\Psi_m^*,$$

上式两边对 dq 积分. 由于 $\hat{f}^* = \tilde{\hat{f}}$，按(3.14)上式左边的积分等于零，故得

$$(f_n - f_m)\int \Psi_n\Psi_m^* dq = 0,$$

由于 $f_n \neq f_m$，得证 Ψ_n 和 Ψ_m 函数的正交性.

我们在这里只讲了一个物理量 f，但在本节之初早已说明过，对一组同时可测的物理量的完全集合也可以同样讲. 此时完全集合中的每一个量 $f, g, \cdots$ 均有其对应的算符 $\hat{f}, \hat{g}, \cdots$. 本征函数 Ψ_n 则对应于上述诸量同时具有定值的态，即对应于具有一组确定的本征值 $f_n, g_n, \cdots$ 的态，且为下列方程组的共同解：

$$\hat{f}\Psi = f\Psi, \quad \hat{g}\Psi = g\Psi, \quad \cdots.$$

§4. 算符的加法和乘法

设 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 是两个物理量 f 和 g 的算符，其和 $f+g$ 有一个相应算符 $\hat{f}+\hat{g}$. 但是，量子力学中不同物理量相加的含义很大程度上取决于这两个算符能否同时测量. 如果 f 和 g 能够同时测量，算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 就具有共同本征函数，它们也就是算符 $\hat{f}+\hat{g}$ 的本征函数，这一算符的本征值就等于和 f_n+g_n. 但当 f 和 g 不能同时具有定值时，和 $f+g$ 的含义就更有限了. 此时我们只能说，和量在任一态中的平均值等于其各量平均值之和：

$$\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}. \tag{4.1}$$

至于算符 $\hat{f}+\hat{g}$ 的本征值和本征函数，一般讲来与 f 和 g 的有关量不再有任何关系. 如果 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 都是自轭算符，显然 $\hat{f}+\hat{g}$ 也是自轭算符，从而它的本征值都是实数，并且等于由此定义的新量 $f+g$ 的值.

下列定理值得提一下. 设 f_0 和 g_0 分别为 f 和 g 的最小本征值，而 $(f+g)_0$ 为 $f+g$ 的最小本征值. 则可证明

$$(f+g)_0 \geqslant f_0 + g_0, \tag{4.2}$$

式中的等号当 f 和 g 可以同时测量时成立. 这个定理的证明基于这样一个明显的事实，即一个量的平均值总是大于或等于它的最小本征值. 在 $f+g$ 具有 $(f+g)_0$ 值的态中，我们有 $\overline{f+g} = (f+g)_0$. 另一方面，由于 $\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g} \geqslant f_0 + g_0$，我们就得到不等式 (4.2).

再令 f 和 g 是两个可以同时测量的量. 除了它们的和外，还可以引进它们的乘积概念，这个乘积是这样一个量，这个量的本征值等于 f 和 g 的本征值的乘积. 很易证明，这个量的算符作用在函数上的结果，相当于把原先两个量的算符先后作用于该函数上所得的结果. 这样的算符，在数学上可表为 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 两个算符的乘

积. 实际上,设 Ψ_n 为 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 的共同本征函数,我们有

$$\hat{f}\hat{g}\Psi_n=\hat{f}(\hat{g}\Psi_n)=\hat{f}g_n\Psi_n=g_n\hat{f}\Psi_n=g_nf_n\Psi_n$$

(记号 $\hat{f}\hat{g}$ 代表一个算符, 它作用于函数 Ψ 上的结果,等于先把算符 $\hat{g}$ 作用于 Ψ 上再把算符 $\hat{f}$ 作用于函数 $\hat{g}\Psi$ 后所得的结果). 同样地我们也可以用算符 $\hat{g}\hat{f}$ 代替 $\hat{f}\hat{g}$, 两者的差别仅在于因子的次序. 这两个算符作用于 Ψ_n 函数的结果显然是相同的. 由于任一波函数 Ψ 可表为 Ψ_n 函数组的线性组合, 故 $\hat{f}\hat{g}$ 和 $\hat{g}\hat{f}$ 作用于任一函数的结果也是相同的. 这一事实可以用符号等式 $\hat{f}\hat{g}=\hat{g}\hat{f}$ 表示之,或写作

$$\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f}=0. \tag{4.3}$$

这样的两个算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 称为**可易**或**相互对易**. 由此得出一个重要结论:如果 f 和 g 两个量可以同时取定值,则其算符彼此对易.

上述定理的逆定理也能加以证明(见 § 11): 如果算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 对易, 那末, 它们所有的本征函数都可取成两者的共同本征函数; 其物理含义是, 这两个算符所对应的物理量可以同时测量. 因此算符的可对易性是物理量可以同时测量的一个充要条件.

算符相乘的一个特殊情形是一个算符的幂乘. 根据以上的讨论可知, 算符 $\hat{f}^p$(p 为整数)的本征值等于算符 $\hat{f}$ 的本征值的 p 次方. 一般讲来, 我们可以把一个算符 $\hat{f}$ 的任意函数 $\varphi(\hat{f})$ 定义为一个算符, 这个算符的本征值等于同一函数 $\varphi(f)$, 其中的 f 是算符 $\hat{f}$ 的本征值. 如果函数 $\varphi(f)$ 可展成泰勒级数, 则算符 $\varphi(\hat{f})$ 也能展成这样的幂级数,即归结为各种幂次的 $\hat{f}^p$.

特别是算符 $\hat{f}^{-1}$,它称为 $\hat{f}$ 的**逆算符**.显然,把算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{f}^{-1}$ 先后作用于任一函数上, 其结果使该函数保持不变, 亦即有 $\hat{f}\hat{f}^{-1}=\hat{f}^{-1}\hat{f}=1$.

如果 f 和 g 不能同时测量, 它们的乘积概念就不再具有上述直接意义. 这一点可用下列事实说明: 现在的算符 $\hat{f}\hat{g}$ 不再自轭,

从而不能对应于任一实物理量．事实上，根据一个算符的转置定义，我们可写出

$$\int \Psi \hat{f}\hat{g}\Phi dq = \int \Psi \hat{f}(\hat{g}\Phi) dq = \int (\hat{g}\Phi)(\tilde{\hat{f}}\Psi) dq,$$

这里的算符 $\tilde{\hat{f}}$ 只作用在 Ψ 上而算符 $\hat{g}$ 只作用在 Φ 上，所以被积函数不过是 $\hat{g}\Phi$ 和 $\tilde{\hat{f}}\Psi$ 两个函数的简单乘积．再一次应用算符的转置定义，我们可写成

$$\int \Psi \hat{f}\hat{g}\Phi dq = \int (\tilde{\hat{f}}\Psi)(\hat{g}\Phi) dq = \int \Phi \tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}\Psi dq.$$

于是我们得到一个积分，和原积分相比，其中的函数 Ψ 和 Φ 对调了位置．换句话说，算符 $\tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}$ 是 $\hat{f}\hat{g}$ 的转置算符，我们可写成

$$\widetilde{\hat{f}\hat{g}} = \tilde{\hat{g}}\tilde{\hat{f}}, \tag{4.4}$$

即乘积 $\hat{f}\hat{g}$ 的转置，等于其因子分别转置后再以相反次序写出的乘积．(4.4)式两边都取复共轭，可得

$$(\hat{f}\hat{g})^{+} = \hat{g}^{+}\hat{f}^{+}. \tag{4.5}$$

如果 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 都是厄密算符，则 $(\hat{f}\hat{g})^{+} = \hat{g}\hat{f}$．由此可见，当且仅当 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 对易时，$\hat{f}\hat{g}$ 才能是厄密算符．

我们要指出，从两个不对易厄密算符的乘积 $\hat{f}\hat{g}$ 和 $\hat{g}\hat{f}$ 出发，可以对称化成一个厄密算符：

$$\frac{1}{2}(\hat{f}\hat{g} + \hat{g}\hat{f}), \tag{4.6}$$

这样的表式有时会碰到；称之为**对称化乘积．**

容易看出 $\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$ 是一个**反厄密**算符(即其转置算符等于其复共轭算符乘上一个负号)．它乘上 i 后即可变成厄密算符；因此

$$i(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}) \tag{4.7}$$

又是一个厄密算符．

为简便计，今后我们有时将用以下的记号：

$$\{\hat{f}, \hat{g}\} = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}, \tag{4.8}$$

并称为这两个算符的对易子. 容易证明下列恒等式

$$\{\hat{f}\hat{g}, \hat{h}\} = \{\hat{f}, \hat{h}\}\hat{g} + \hat{f}\{\hat{g}, \hat{h}\}. \tag{4.9}$$

注意, 如果$\{\hat{f}, \hat{h}\} = 0$ 和$\{\hat{g}, \hat{h}\} = 0$, 一般讲并不导致 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 对易.

§5. 连 续 谱

§3 和 §4 中描述分立谱本征函数特性的所有关系式, 可以毫无困难地推广到本征值为连续谱的情形中去.

设 f 为具有连续谱的一个物理量. 我们可以简单地用同一字母 f 代表它的各个本征值, 并用 Ψ_f 代表相应诸本征函数. 按(3.2)式, 任一波函数 Ψ 可对分立谱的一套本征函数来展开, 与此类似, Ψ 也可对具有连续谱的物理量的一套完备本征函数来展开(此时展式是一个积分式). 这种展式所具的形状为

$$\Psi(q) = \int a_f \Psi_f(q) df, \tag{5.1}$$

式中的积分延及量 f 所能采取的整个值域.

连续谱本征函数的归一化问题要比分立谱情形来得复杂. 以后将看到, 本征函数模量平方积分等于一的要求, 现在无法满足. 为此, 我们把 Ψ_f 函数的归一化定义改成这样: 使得$|a_f|^2 df$ 等于在 Ψ 波函数所描述的态中测得该物理量的数值介于 f 和 $f+df$ 之间的几率. 所有 f 可能值的几率总和必须等于一, 因此有

$$\int |a_f|^2 df = 1 \tag{5.2}$$

[类似于分立谱的(3.3)式].

仿效推导(3.5)式的方法, 应用同一论证, 可得下列两式, 其一是

$$\int \Psi\Psi^* dq = \int |a_f|^2 df,$$

其二是

$$\int \Psi\Psi^* dq = \iint a_f^* \Psi_f^* \Psi df dq.$$

比较以上两式，发现展开式诸系数满足下列公式：

$$a_f = \int \Psi(q)\Psi_f^*(q)dq, \tag{5.3}$$

此式与(3.5)式完全类似.

为了推导归一化条件，现在把(5.1)代人(5.3)式. 结果得

$$a_f = \int a_{f'}\left(\int \Psi_{f'}\Psi_f^* dq\right)df'.$$

此式必须对任意的 a_f 都能成立，因而必须是恒等地得到满足. 为此，首先，被积函数中的 $a_{f'}$ 的系数(即 $\int \Psi_{f'}\Psi_f^* dq$) 只要 $f' \neq f$ 就必须等于零，而当 $f' = f$ 时，这个系数必须变成无穷大(否则对 df' 积分后将等于零). 故积分 $\int \Psi_{f'}\Psi_f^* dq$ 应为 $f'-f$ 的函数. 这个函数当宗量不等于零时为零，当宗量等于零时为无限大，我们用 $\delta(f'-f)$ 代表这个函数：

$$\int \Psi_{f'}\Psi_f^* dq = \delta(f'-f). \tag{5.4}$$

我们必须有

$$\int \delta(f'-f)a_{f'}df' = a_f.$$

这个式子确定了 $\delta(f'-f)$ 函数当 $f'-f=0$ 时变成无穷大的方式. 由上式显然可得

$$\int \delta(f'-f)df' = 1.$$

这样定义的函数称为 δ 函数(它是由 P. A. M. 狄喇克首先引入量子力学的). 我们再把定义它的公式写一遍. 它们是

$$x \neq 0 \text{ 时 } \delta(x) = 0, \quad \text{而 } \delta(0) = \infty, \tag{5.5}$$

这时

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)dx=1, \tag{5.6}$$

式中的上下积分限可换成任意数值，只要 $x=0$ 的点介于积分区内就可以了．设 $f(x)$ 为在 $x=0$ 点处连续的函数，则有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)f(x)dx=f(0). \tag{5.7}$$

此式可改写成更普遍的形式

$$\int\delta(x-a)f(x)dx=f(a), \tag{5.8}$$

式中的积分区间包含 $x=a$ 点，并且 $f(x)$ 在 $x=a$ 点处为连续．容易证明 δ 函数是一个偶函数，即

$$\delta(-x)=\delta(x), \tag{5.9}$$

最后，根据

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(\alpha x)dx=\int_{-\infty}^{\infty}\delta(y)\frac{dy}{|\alpha|}=\frac{1}{|\alpha|}$$

可导出

$$\delta(\alpha x)=\left(\frac{1}{|\alpha|}\right)\delta(x), \tag{5.10}$$

其中 α 为任意常数．

(5.4)式给出了连续谱本征函数的归一化法则；它可以代替分立谱情形下的归一化条件(3.6)．我们看到，和以前一样，Ψ_f 和 $\Psi_{f'}$ 函数当 $f'\neq f$ 时是相互正交的．可是模量平方 $|\Psi_f|^2$ 的积分对连续谱讲来是发散的．

函数 $\Psi_f(q)$ 还满足另一个类似于(5.4)式的关系式．要推导这个关系式，可把(5.3)式代入(5.1)式中，得

$$\Psi(q)=\int\Psi(q')\left(\int\Psi_f^*(q')\Psi_f(q)df\right)dq',$$

由此我们可以立刻推知必有

$$\int \Psi_f^*(q')\Psi_f(q)df = \delta(q'-q). \tag{5.11}$$

分立谱情形中当然也有一个与上式相类似的关系式:

$$\sum_n \Psi_n^*(q')\Psi_n(q) = \delta(q'-q). \tag{5.12}$$

(5.1), (5.4)两式和(5.3), (5.11)两式相比较,可以看出,一方面,函数 $\Psi(q)$ 可按函数组 $\Psi_f(q)$ 展开,其展开系数为 a_f, 另一方面,(5.3)式是一个完全类似的展开式,式中的 $a_f \equiv a(f)$ 函数按函数组 $\Psi_f^*(q)$ 展开,而 $\Psi(q)$ 充当了展开式系数. 函数 $a(f)$ 和 $\Psi(q)$ 一样,也能完全确定该系统的状态;我们有时把 $a(f)$ 称为 **f 表象中**的波函数[而 $\Psi(q)$ 称为 q 表象中的波函数]. 正如 $|\Psi(q)|^2$ 确定系统的坐标值介于给定的 dq 区间内的几率一样, $|a(f)|^2$ 确定了 f 的数值介于给定的 df 区间内的几率. 一方面, $\Psi_f(q)$ 函数为物理量 f 在 q 表象中的本征函数;另一方面,它的共轭复函数 $\Psi_f^*(q)$ 就是坐标 q 在 f 表象中的本征函数.

设 $\varphi(f)$ 为物理量 f 的某种函数,并且 φ 和 f 的关系是一一对应的. 那末, 每个 $\Psi_f(q)$ 函数都可以看作 φ 的一个本征函数. 可是, 这时这些函数的归一化问题必须改变, φ 的本征函数 $\Psi_\varphi(q)$ 应按以下条件归一化:

$$\int \Psi_{\varphi(f')}\Psi_{\varphi(f)}^* dq = \delta[\varphi(f') - \varphi(f)].$$

而 Ψ_f 函数是按条件(5.4)归一化的. δ 函数的宗量只有当 $f'=f$ 时才等于零. 当 f' 趋近 f 时,我们有

$$\varphi(f') - \varphi(f) = \frac{d\varphi(f)}{df}(f'-f).$$

按(5.10)式我们可写成①

① 一般讲来,如 $\varphi(x)$ 为某一单值函数(其逆函数无需单值),我们就有

$$\delta[\varphi(x)] = \sum_i \frac{1}{|\varphi'(\alpha_i)|}\delta(x-\alpha_i),$$

其中 α_i 为方程式 $\varphi(x)=0$ 的诸根.

$$\delta[\varphi(f')-\varphi(f)]=\frac{1}{\left|\frac{d\varphi(f)}{df}\right|}\delta(f'-f). \tag{5.13}$$

此式和(5.4)式对比，可知Ψ_φ和Ψ_f函数的相互关系为

$$\Psi_{\varphi(f)}=\frac{1}{\sqrt{\left|\frac{d\varphi(f)}{df}\right|}}\Psi_f. \tag{5.14}$$

还有一些物理量，这种量在一个值域内具有分立谱，而在另一值域内具有连续谱．对这种物理量的本征函数讲来，本节和前节中导出的所有公式当然也能成立．但有一点必须指出，它的完备函数组是由分立谱和连续谱的本征函数放在一起组成的．因此，任一波函数对这种量的本征函数组展开时具有以下的形式：

$$\Psi(q)=\sum_n a_n\Psi_n(q)+\int a_f\Psi_f(q)df. \tag{5.15}$$

式中对分立谱求和，并对整个连续谱求积分．

坐标q本身是具有连续谱的物理量的一个例子．容易证明：它所对应的算符相当于简单地乘以因子q．由于各种不同坐标值的几率是由模量平方$|\Psi(q)|^2$确定的，所以坐标平均值应为

$$\bar{q}=\int q|\Psi|^2dq=\int\Psi^*q\Psi dq.$$

将上式和算符定义(3.8)式比较，得到①

$$\hat{q}=q. \tag{5.16}$$

根据一般规则，这个算符的本征函数应该由方程$q\Psi_{q_0}=q_0\Psi_{q_0}$确定，式中的$q_0$暂时代表具体的坐标值，以便和变量$q$相区别．由于$\Psi_{q_0}=0$或$q=q_0$时这个方程式都能得到满足，很明显，满足归

---

① 为简单计，今后我们常把恒等于乘以某因子的算符写成该乘积因子的形式．

一化条件的本征函数应该是①

$$\Psi_{q_0}=\delta(q-q_0). \tag{5.17}$$

§6. 过渡到经典力学极限情形

量子力学把经典力学作为自己的某种极限形式包括进去．产生的问题是如何过渡到这种极限情形．

在量子力学中，一个电子是由波函数描述的，波函数确定了电子坐标的各种数值；对于这种波函数，迄今我们只知其为某种线性偏微分方程的解．另一方面，经典力学中的一个电子被看成一个物质点，运动于由运动方程所完全确定的轨道上．量子力学和经典力学之间的这种内在关系，在某种意义上，与电动力学中波动光学和几何光学之间的内在关系相类似．在波动光学中，电磁波是由满足一定的线性微分方程组（即麦克斯韦方程）的电场矢量和磁场矢量所描述的．但在几何光学中，光的传播被看作是沿着确定的轨道（光线）行进的．这种类似性，使我们能象波动光学过渡到几何光学那样，将量子力学过渡到经典力学的极限情形．

我们来回忆一下波动光学在数学形式上是如何过渡到几何光学的（见《场论》，§53）．设 u 为电磁波的任一场分量．它可表成 $u=ae^{i\varphi}$ 的形式（a 和 φ 为实量），其中的 a 称为波的**振幅**，φ 称为波的**周相**．几何光学对应于波长很短时的极限情形；从数学上讲来，就是周相 φ（在几何光学中，φ 称为**光程函数**）在短距离内具有很

---

① 任一 Ψ 函数对这种本征函数展开后的展开式系数为

$$a_{q_0}=\int\Psi(q)\delta(q-q_0)dq=\Psi(q_0)$$

故坐标值介于给定区间 dq_0 内的几率为

$$|a_{q_0}|^2dq_0=|\Psi(q_0)|^2dq_0$$

这正是应有的结果．

大的改变量；这就是说，此时可以假定 φ 本身具有很大的绝对值.

与此类似，我们可以从这样的假定出发，假定量子力学的波函数在经典力学极限情形下具有 $\Psi = ae^{i\varphi}$ 的形式，式中的 a 是一个缓变函数，而 φ 取很大的数值. 大家知道，力学中的质点轨道可以通过变分原理确定，按此原理，一个力学系统的**作用量** S 必须取极小值(**最小作用量原理**). 在几何光学中，光线是由所谓**费马原理**确定的，按此原理，光线的**光程**亦即轨道的起端与终端的周相差必须取最小(或最大)可能值.

基于这一类似性，我们可以断言，在经典极限情形下，波函数中的周相 φ 应与所考虑物理系统的力学作用量 S 成正比，即有 $S=$ 常数 $\times \varphi$. 这个比例常数称为**普朗克常数**，我们以 $\hbar$ 表示①. $\hbar$ 具有作用量的量纲(因 φ 无量纲)，并且

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-27} \text{ 尔格·秒}.$$

因此一个"几乎经典的"(或称**准经典的**)物理系统的波函数具有下列形式：

$$\Psi = ae^{\frac{iS}{\hbar}}. \tag{6.1}$$

普朗克常数 $\hbar$ 在一切量子现象中占有重要地位. 它的相对值(与同量纲的其它物理量相比)决定着该物理系统的"量子化程度". 量子力学向经典力学的过渡，相当于周相很大时的情形，这可用 $\hbar$ 趋于零($\hbar \to 0$)的形式描述 (正如波动光学过渡到几何光学时，相当于波长趋于零，$\lambda \to 0$).

我们已经阐明了波函数的极限形式，但未涉及它与经典轨道运动的关系问题. 一般讲来，用波函数描述的运动并不趋向确定的轨道运动. 它与经典运动的关系是这样的，假定在某一起始时

① 1900年由 M. 普朗克引入物理学中. 本书各处所用的 $\hbar$，严格讲来应等于普朗克常数 h 除以 2π；$\hbar$ 是狄喇克记号.

刻，波函数和随之而有的坐标几率分布值已给定，在随后各时刻，这个几率分布将按经典力学的定律变化(详见 § 17 的末段)．

为了得出沿确定轨道的运动，我们必须从特殊形状的波函数出发，这种波函数只在一个很小的空间范围内才显著地不等于零(称之为波包)；这个空间范围的尺度必须随 $\hbar$ 一起趋于零．然后我们才能说，在准经典情形下，该波包在空间将沿质点的经典轨道运动．

最后，量子力学算符在这种极限情形下应该还原成为一个乘积因子，这个因子就是相应的物理量．

§ 7. 波函数与测量

让我们再回到测量过程，它的性质已经在 § 1 中定性地讨论过；现在来说明这些性质和量子力学的数学表述是怎样联系的．

考虑包括以下两个部分的一个系统：一个经典仪器和一个电子(看作一个量子客体)．测量过程就是这两个部分进入相互作用，其结果是仪器由初态转为另一状态，根据其状态变化可以引出电子状态的有关结论．仪器的状态是由标志它的某种(或某些)物理量的数值——即"仪器的读数"——所确定的．我们暂时用 g 表示这个量，用 g_n 表示 g 的本征值；g 的值域按照仪器的经典性质一般讲来应该是连续的，但我们——仅为今后简化公式起见——假定它为分立谱．仪器的状态可用准经典波函数 $\Phi_n(\xi)$ 描写之，下标 n 对应于仪器"读数"g_n，而 ξ 为其坐标组．仪器的经典性质表现于下列事实，在任一给定时刻，我们可以肯定它处于具有确定 g 值的某一已知态 Φ_n 中；这样的假定，对一个量子系统讲来，当然是不合理的．

令 $\Phi_0(\xi)$ 为仪器的初态波函数(测量之前)、$\Psi(q)$ 为电子的任一归一化初态波函数(q 表示其坐标组)．这两个函数相互独立地

描述仪器和电子的状态. 故整个系统的初态波函数等于下列乘积:

$$\Psi(q)\Phi_0(\xi), \tag{7.1}$$

随后, 仪器和电子进入相互作用. 运用量子力学的方程式, 可在原则上追踪该系统的波函数随时间的变化. 在测量过程结束之后, 这个波函数当然不一定再为函数 ξ 和函数 q 的乘积. 把这个波函数对仪器的本征函数 Φ_n(它们构成一完备组)展开后, 可得下列叠加形式:

$$\sum_n A_n(q)\Phi_n(\xi), \tag{7.2}$$

其中 $A_n(q)$ 为 q 的某种函数.

仪器的经典性质, 以及经典力学既为量子力学的基础又为其极限情形的双重角色, 现在开始露面. 如前所述, 仪器的经典性质意味着, g 量("仪器读数")在任何时刻均有某种定值. 这就使我们能够断定, 测量之后, 仪器加电子的整个系统的态, 实际上并不是由(7.2)式的整个级数之和描述, 而是由其中与仪器"读数" g_n 相对应的那一项描述的:

$$A_n(q)\Phi_n(\xi), \tag{7.3}$$

由此可见, 上式中的 $A_n(q)$ 正比于测量结束后电子的波函数. 从函数 $A_n(q)$ 并没有归一化这一点也可以看出, 它还不是电子波函数本身, $A_n(q)$ 中不但包含有关电子末态性质的信息, 而且还包含着仪器出现第 n 个"读数"的几率(由系统初态所确定)的信息.

由于量子力学方程的线性性质, $A_n(q)$ 和电子的初态波函数 $\Psi(q)$ 的关系, 一般讲来, 可以通过某种线性积分算符表出:

$$A_n(q)=\int K_n(q,q')\Psi(q')dq', \tag{7.4}$$

其中的核 $K(q,q')$ 表述这个测量过程的特征.

我们假定上述测量给出了电子态的完全描述．换句话说(见§1)，末态中所有各量的几率应该与电子的先前(测量以前)状态无关．从数学上讲，这意味着函数 $A_n(q)$ 的形状必须由测量过程本身所确定，而与电子的初态波函数 $\Psi(q)$ 无关．因此 A_n 应呈下列形式：

$$A_n(q)=a_n\varphi_n(q), \tag{7.5}$$

其中 φ_n 为某种确定的函数，我们假定它已经归一化，只有常数 a_n 才依赖于 $\Psi(q)$．在积分关系式(7.4)中，这相当于核 $K_n(q,q')$ 分解成为 q 的函数和 q' 的函数的乘积

$$K_n(q,q')=\varphi_n(q)\Psi_n^*(q'). \tag{7.6}$$

从而常数 a_n 和函数 $\Psi(q)$ 的线性关系是下列形式：

$$a_n=\int\Psi(q)\Psi_n^*(q)dq, \tag{7.7}$$

其中 $\Psi_n(q)$ 为依赖于测量过程的某些确定的函数．

函数 $\varphi_n(q)$ 就是测量之后电子的归一化波函数．这里我们看到，用测量方法确定一个电子态的可能性在理论的数学表述中是怎样得到反映的(这个电子态可用一个确定的波函数描述)．

如果对一个波函数给定为 $\Psi(q)$ 的电子进行这种测量，则常数 a_n 具有一个简单的物理含义：根据一般规则，$|a_n|^2$ 就是测得第 n 个结果的几率．所有测量结果的总几率应该等于一：

$$\sum_n|a_n|^2=1. \tag{7.8}$$

为了使(7.7)式和(7.8)式对任意的归一化的函数 $\Psi(q)$ 都能成立，任意函数 $\Psi(q)$ 必须(参考§3)能对函数组 $\Psi_n(q)$ 展开．这就是说，$\Psi_n(q)$ 构成一套正交归一化的完备函数组．

如果电子的初态波函数等于其中的一个 $\Psi_n(q)$ 函数，则与 Ψ_n 对应的 a_n 常数显然等于一，而其它的 a_n 都等于零．换句话说，对

处于 $\Psi_n(q)$ 态的电子进行该种测量后，肯定能够得出第 n 个结果.

函数 $\Psi_n(q)$ 的上述一切性质表明，它们就是用以标志电子的某种物理量(用 f 表示之)的本征函数，我们所讲的那种测量，可以说成是对 f 这个量进行测量.

十分重要的是，$\Psi_n(q)$ 这组函数一般讲来并不等于 $\varphi_n(q)$ 这组函数. 一般讲来，后一组函数甚至并不相互正交，也不构成任一算符的本征函数组. 这就表明了这样一个事实，量子力学中的测量结果是无法重现的. 如果电子处于 $\Psi_n(q)$ 态，那么，测量 f 的结果，会肯定地得出 f_n 值. 但当测量结束之后，该电子就处于不同于初态的 $\varphi_n(q)$ 态，一般讲来，在这个态中 f 不再取任何定值. 故在第一次测量结束之后，对该电子紧接着作第二次测量时，我们会得到不同于第一次测得的 f 值①. 要想用第一次测量的已知结果去预断第二次测量的结果(意即算出其几率)，我们必须首先知道：由第一次测量所建立的那个态的波函数 $\varphi_n(q)$，以及在第二次测量中欲求其几率的那个波函数 $\Psi_n(q)$. 这就是说，从第一次测量结束时的 $\varphi_n(q)$ 出发，应用量子力学方程求出 $\varphi_n(q,t)$ 波函数；那么，在 t 时刻进行第二次测量时获得第 m 个结果的几率可以用积分 $\int\varphi_n(q,t)\Psi_m^*(q)dq$ 的模量平方给出之.

我们看到，量子力学中的测量过程具有"两面"性：它对电子的过去和未来起着不同的作用. 对过去而言，即对前次测量中所建立的一个电子态而言，通过这次测量，可以"验证"由该态所预断的

---

① 关于测量的无法重现性问题，必须指出一个重要例外——测量结果可以重现的一个量就是坐标. 在足够短的时间间隔内对一个电子的坐标进行两次测量，一定会得出相邻值；否则将意味着电子具有无限大的速度. 从数学上讲来，这一点与下列事实有关，即电子和仪器的相互作用能量算符与坐标算符相对易，因为这种相互作用能(在非相对论理论中)仅为坐标的函数.

各种可能结果的几率．对未来而言，通过这一次的测量后又建立了一个新的电子态(尚可见 § 44)．因此，测量过程本身的这个特性包含着一个深邃的不可逆性原理．

这种不可逆性具有重要的原则意义．我们将在以后看到(见 § 18 末段)，量子力学基本方程本身对时间的变号具有对称性；从这一方面讲来，量子力学和经典力学没有什么区别．但是测量过程的不可逆性，使得时间的两个指向具有物理上的不等价性，也就是说，使得过去和未来呈现差别．

第二章 能量和动量

§8. 哈密顿算符

量子力学中，物理系统的态完全由波函数 Ψ 确定．这就是说，给出了某一时刻的波函数后，不但该系统在该时刻的所有性质得以描述，并且能确定该系统在今后所有时刻的行为(当然，这只能确定到量子力学一般允许的完备程度为止)．这一事实的数学表述为，任一时刻波函数的时间微商$\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ 的值必须由该时刻的 Ψ 函数的值所确定，根据叠加原理，它们之间的关系还应是线性的．其最普遍形式为

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{8.1}$$

式中 $\hat{H}$ 是某个线性算符；因子 $i\hbar$ 的引进下面即将说明．

由于积分式 $\int\Psi\Psi^*dq$ 是一个和时间无关的常数，我们有

$$\frac{d}{dt}\int|\Psi|^2dq=\int\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}dq+\int\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}dq=0.$$

把(8.1)式代入上式，并对第一个积分应用算符的转置定义，我们有(略去公因子 $i/\hbar$)

$$\begin{aligned}\int\Psi\hat{H}^*\Psi^*dq-\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq&=\int\Psi^*\tilde{\hat{H}}^*\Psi dq-\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq\\&=\int\Psi^*(\tilde{\hat{H}}^*-\hat{H})\Psi dq=0\end{aligned}$$

由于上式必须对任意的 Ψ 函数成立，因而必须有等式 $\hat{H}^+=\hat{H}$；故 $\hat{H}$ 是一个厄密算符．我们来求算符 $\hat{H}$ 所对应的物理量．为此，

我们应用波函数的极限表式(6.1),并把它写成

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}=\frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial t}\Psi,$$

其中的缓变振幅 a 无需微分. 将此式和定义(8.1)式比较,可知极限情形下,$\hat{H}$ 算符归结为乘积因子 $-\partial S/\partial t$. 这就是说,$-\partial S/\partial t$ 是厄密算符 $\hat{H}$ 所对应的物理量.

我们在力学中熟知,微商 $-\frac{\partial S}{\partial t}$ 正好就是一个力学系统的哈密顿函数 H. 故算符 $\hat{H}$ 是量子力学中对应于哈密顿函数的算符;称为**哈密顿算符**,或者简称为该系统的**哈密顿量**. 如果哈密顿量的形式为已知,方程(8.1)就确定了该物理系统的波函数. 这个量子力学中的基本方程称为**波动方程**.

§9. 算符对时间的微商

量子力学中物理量的时间微商概念,不能按经典力学的方式加以定义. 因为经典力学的微商定义中考虑了一个量在两个相邻的不同时刻所具有的数值. 但在量子力学中,一个量在某一时刻具有定值,它在随后各时刻一般讲来并不具有定值;这一点已经在§1中详细讨论过.

因此量子力学中的时间微商概念必须给予另外的定义. 我们自然地把物理量 f 的**微商** $\dot{f}$ 定义成这样一个量,这个量的平均值等于平均值 $\bar{f}$ 的时间微商. 即定义为:

$$\bar{\dot{f}}=\dot{\bar{f}}. \tag{9.1}$$

从这个定义出发,不难获得对应于 $\dot{f}$ 的量子力学算符 $\hat{\dot{f}}$ 的表式. 由于 $\bar{f}=\int\Psi^*\hat{f}\Psi dq$,故

$$\bar{\dot{f}}=\dot{\bar{f}}=\frac{d}{dt}\int\Psi^*\hat{f}\Psi dq=\int\Psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\Psi dq$$

$$+\int\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\hat{f}\Psi dq+\int\Psi^*\hat{f}\frac{\partial\Psi}{\partial t}dq.$$

其中的$\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}$是对算符 $\hat{f}$ 进行时间偏微商后所得的算符，因为 $\hat{f}$ 可能依赖于参量 t. 把$\frac{\partial\Psi}{\partial t}$和$\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}$按(8.1)的表式代入上式，可得

$$\bar{\dot{f}}=\int\Psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\Psi dq+\frac{i}{\hbar}\int(\hat{H}^*\Psi^*)\hat{f}\Psi dq-\frac{i}{\hbar}\int\Psi^*\hat{f}(\hat{H}\Psi)dq.$$

由于算符 $\hat{H}$ 是厄密的，因而

$$\int(\hat{H}^*\Psi^*)(\hat{f}\Psi)dq=\int(\hat{f}\Psi)(\hat{H}^*\Psi^*)dq=\int\Psi^*\hat{H}\hat{f}\Psi dq;$$

因此有

$$\bar{\dot{f}}=\int\Psi^*\left(\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{f}-\frac{i}{\hbar}\hat{f}\hat{H}\right)\Psi dq.$$

另一方面，由于按平均值定义有$\bar{\dot{f}}=\int\Psi^*\hat{\dot{f}}\Psi dq$，故知被积函数中圆括号内的表式就是欲求的算符 $\hat{\dot{f}}$①：

---

① 经典力学中，如果量 f 是该系统的广义坐标 q_i 和广义动量 p_i 的函数，则 f 的时间全微商为

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_i\left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial f}{\partial p_i}\dot{p}_i\right).$$

把哈密顿方程 $\dot{q}_i=\partial H/\partial p_i$ 和 $\dot{p}_i=-\partial H/\partial q_i$ 代入上式，可得

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+[H,f],$$

其中的

$$[H,f]\equiv\sum_i\left(\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)$$

称为 f 和 H 两量的泊松括号(参考第一卷，《力学》，§42). 此式和(9.2)式比较，我们看到，当算符 $i(\hat{H}\hat{f}-\hat{f}\hat{H})$ 过渡到经典力学极限情形时，第一级近似应当等于零，第二级近似(相对于 $\hbar$)就是 $\hbar[H,f]$. 这个结论对任意两个量 f 和 g 讲来都是正确的；即算符 $i(\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f})$ 趋向于经典极限量 $\hbar[f,g]$，而$[f,g]$为下列泊松括号：

$$[f,g]\equiv\sum_i\left(\frac{\partial g}{\partial q_i}\frac{\partial f}{\partial p_i}-\frac{\partial g}{\partial p_i}\frac{\partial f}{\partial q_i}\right)$$

我们总可以把 $\hat{g}$ 形式地想象为某一系统的哈密顿量，根据这个事实即得上式.

$$\dot{\hat{f}}=\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{f}-\hat{f}\hat{H}). \tag{9.2}$$

要注意的是，如果算符 $\hat{f}$ 不显含时间，那么，$\dot{\hat{f}}$ 除开一个常因子 $i/\hbar$ 外，就等于算符 $\hat{f}$ 和哈密顿量的对易子.

有一类十分重要的物理量，它的算符不显含时间，且和哈密顿量相对易，从而有 $\dot{\hat{f}}=0$. 这样的量称为**守恒量**. 由于 $\dot{\bar{f}}=\bar{\dot{f}}=0$，即 $\bar{f}$ 是一个常数. 换句话说，该量的平均值不随时间变化. 这里我们还可断定，如果所给态中的 f 具有定值（即波函数为算符 $\hat{f}$ 的一个本征函数），则在所有的随后时刻该态仍具（同一）定值.

§10. 定　　态

封闭系统（或处于恒定外场中的系统）的哈密顿量不可能显含时间. 这是因为对这样的系统讲来，所有时间都是等价的. 另一方面，由于任一算符和它自己当然是对易的，我们就得到这样一个结论，对不在可变外场中的一个系统讲来，它的哈密顿函数是一个守恒量. 大家知道，守恒的哈密顿函数称为**能量**. 量子力学中能量守恒律的意义就在于：如果所给态的能量具有定值，则此值将不随时间变化.

能量为定值的态称为该系统的**定态**. 描述定态的波函数 Ψ_n 是哈密顿算符的本征函数，满足方程 $\hat{H}\Psi_n=E_n\Psi_n$，其中的 E_n 为能量的本征值. 对函数 Ψ_n 讲来波动方程(8.1)成为

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t}=\hat{H}\Psi_n=E_n\Psi_n.$$

此式可对时间直接积分，并得

$$\Psi_n=e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q), \tag{10.1}$$

式中 ψ_n 仅为坐标的函数. 上式确定了定态波函数和时间的依赖关系.

我们用小写的 ψ 代表不包含时间因子的定态波函数. 这种函数以及它的能量本征值是由下列方程确定的:

$$\hat{H}\psi=E\psi. \tag{10.2}$$

能量为最小允许值的定态称为该系统的**基态**.

任一波函数 Ψ 对定态波函数展开后,呈以下的形式:

$$\Psi=\sum_n a_n e^{-(i/\hbar)E_n t}\psi_n(q). \tag{10.3}$$

和通常一样,展开式系数的各个模量平方 $|a_n|^2$ 确定了该系统具有各种能量值的几率.

一个定态中的坐标几率分布由模量平方 $|\Psi_n|^2=|\psi_n|^2$ 所确定;我们看到它和时间无关. 同理可知任一物理量 f (其算符不显含时间)在定态中的平均值也不随时间变化:

$$\bar{f}=\int\Psi_n^*\hat{f}\Psi_n dq=\int\psi_n^*\hat{f}\psi_n dq.$$

前面已经讲过,任一守恒物理量的算符与哈密顿量相对易. 这就是说,任一守恒物理量可以和能量同时测量.

在一个系统的各种不同定态中, 有些定态可能具有相同的能量值(相同的能级), 但有不同的其它物理量值. 被几个不同的定态所对应的那个能级称为有**简并**的能级. 从物理上讲来, 存在着简并能级的可能性与下列事实有关, 即能量本身一般讲来还不足以构成物理量的一个完全集合.

如果有两个守恒的物理量 f 和 g, 它们的算符并不对易,那么该系统的诸能级一般讲来是简并的. 譬如, 设 ψ 为某一定态波函数. 该态中除能量外量 f 也具有定值. 我们很易断定函数 $\hat{g}\psi$ 并不等同于函数 ψ (常因子除外); 否则该态中的量 g 也将具有定值, 但这是不可能的,因为 f 和 g 不能同时测量. 另一方面,函数 $\hat{g}\psi$ 又是哈密顿量的一个本征函数, 并且和 ψ 对应于同一能量

值 E:

$$\hat{H}(\hat{g}\psi)=\hat{g}\hat{H}\psi=E(\hat{g}\psi).$$

由此可见，这个时候有不止一个本征函数对应于同一能量值 E，也就是说该能级是简并的.

属于同一简并能级的各种不同波函数加以任意的线性组合后，显然仍为该能级的一个本征函数. 换句话说，一个简并能级的一套本征函数的选择方式不是唯一的. 任意选出的属于同一简并能级的一套本征函数，一般讲来并不相互正交. 但把它们加以适当的线性组合后，总可以组合成为一套正交的(且为归一化的)本征函数[并且存在着无限多种组合方法，因为在 n 个函数的线性变换中有 n^2 个独立的变换系数，而 n 个函数的正交归一化条件只有 $\frac{1}{2}n(n+1)$ 个；也就是小于 n^2 个].

对简并能级的一套本征函数所作的上述论断，当然不仅对能量的本征函数而言是正确的，而且对任一算符的一套本征函数而言也是正确的. 对所论的算符讲来，只有属于不同本征值的那些本征函数，才是自动正交的；属于同一简并本征值的那些本征函数，一般讲来并不相互正交.

如果系统的哈密顿量等于两个（或更多个）部分之和，$\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2$，其中的一个部分只含坐标组 q_1，而另一部分只含坐标组 q_2，那么，算符 $\hat{H}$ 的本征函数就能写成算符 $\hat{H}_1$ 和算符 $\hat{H}_2$ 的本征函数的乘积，能量的本征值也就等于这两个算符的本征值之和.

能量的本征值谱既可以是分立谱，也可以是连续谱. 分立谱中的定态总是对应于该系统的有限运动，也就是对应于这样一种运动，该系统以及它的任一部分都不会跑到无穷远处. 这是因为对分立谱的本征函数讲来，$\int|\Psi|^2dq$ 对整个空间的积分是有限

的．这当然就意味着，模量平方$|\Psi|^2$的数值很快地衰减，并在无穷远处变成零．换句话说，坐标值为无穷大的几率等于零；亦即该系统在作有限运动，或者说该系统处于**束缚态**中．

对连续谱的波函数讲来，$\int|\Psi|^2dq$是发散的．此时波函数的模量平方$|\Psi|^2$并不直接决定各种坐标值的几率，它只能看作是和这种几率成正比的一个量．积分$\int|\Psi|^2dq$的发散原因总是由于$|\Psi|^2$在无穷远处不等于零（或者不是够快地趋于零）所引起的．因此可以断定，在一个任意大而有限的封闭面外的空间区域，积分$\int|\Psi|^2dq$总是发散的．这就意味着处于该态中的系统（或其某一部分）位于无穷远处．对于一个由连续谱的各种定态波函数叠加而成的波函数讲来，积分$\int|\Psi|^2dq$可能是收敛的，此时该系统处于一个有限的空间范围内．可是这个有限空间范围将随着时间无限制地扩张，终于使该系统运动到无穷远处．

这一点可以根据下面的讨论看出．连续谱本征函数的叠加形式为

$$\Psi=\int a_E e^{-(i/\hbar)Et}\psi_E(q)dE.$$

Ψ的模量平方可以表成以下的重积分形式：

$$|\Psi|^2=\iint a_E a_{E'}^* e^{(i/\hbar)(E'-E)t}\psi_E(q)\psi_{E'}^*(q)dEdE'.$$

这个式子如果对某一时间间隔T求平均值，再让T趋向无穷，则振荡因子$e^{(i/\hbar)(E'-E)t}$的平均值趋于零，从而整个积分趋于零．这就是说，该系统处于位形空间任一指定点的几率$|\Psi|^2$的时间平均值趋于零；但是这种结果只有对发生于无限空间中的运动才有

可能成立①. 可见连续谱中的定态对应于系统的无限运动.

§11. 矩　　阵

为方便计,我们假定所考虑系统的能谱为分立谱;下面求得的所有关系式,都可以直接推广到连续谱的情形. 设 $\Psi=\sum_n a_n\Psi_n$ 为任一波函数对定态波函数 Ψ_n 的展开式. 如果把这个展开式代入 f 的平均值定义(3.8)式中,则得

$$\bar{f}=\sum_n\sum_m a_n^* a_m f_{nm}(t). \tag{11.1}$$

其中的 $f_{nm}(t)$ 代表下列积分:

$$f_{nm}(t)=\int\Psi_n^*\hat{f}\Psi_m dq. \tag{11.2}$$

当 n 和 m 采取所有可能的各种数值时, 这一组量 $f_{nm}(t)$ 称为量 f 的一个**矩阵**②, 每一个 $f_{nm}(t)$ 则称为由 n 态**跃迁**到 m 态的**矩阵元**.

矩阵元 $f_{nm}(t)$ 的时间依赖关系是由(如果算符 $\hat{f}$ 不显含 t)波函数 Ψ_n 的时间依赖关系确定的. 用(10.1)式代入上式,可得

$$f_{nm}(t)=f_{nm}e^{i\omega_{nm}t}, \tag{11.3}$$

其中的

$$\omega_{nm}=(E_n-E_m)/\hbar. \tag{11.4}$$

称为 n 态和 m 态之间的**跃迁频率**,而

$$f_{nm}=\int\psi_n^*\hat{f}\psi_m dq, \tag{11.5}$$

---

① 要注意的是,如果 Ψ 是由分立谱的波函数叠加而成的,则有

$$\overline{|\Psi|^2}=\sum_n\sum_m a_n a_m^* \overline{e^{(i/\hbar)(E_m-E_n)t}}\,\psi_n\psi_m^*=\sum_n|a_n\psi_n(q)|^2$$

亦即几率密度的时间平均值保持有限.

② 物理量的矩阵表示法, 是在薛定谔发现波动方程以前由海森伯于1925年引进的. 后来, M. 玻恩, W. 海森伯和 P. 约当又进一步发展了"矩阵力学".

这一组量构成 f 的不依赖于时间的矩阵，在量子力学中经常用到①.

微商 $\dot{f}$ 的矩阵元可从 f 矩阵元的时间微商求出；这可直接从下式出发：

$$\bar{\dot{f}}=\dot{\bar{f}}=\sum_{n}\sum_{m}a_n^*a_m\dot{f}_{nm}(t). \tag{11.6}$$

用(11.3)式，可得 $\dot{f}$ 的矩阵元为

$$\dot{f}_{nm}(t)=i\omega_{nm}f_{nm}(t), \tag{11.7}$$

或得不含时间(上式两边消去时间因子 $e^{i\omega_{nm}t}$ 后)的矩阵元为

$$(\dot{f})_{nm}=i\omega_{nm}f_{nm}=(i/\hbar)(E_n-E_m)f_{nm}. \tag{11.8}$$

为简化式中的符号起见，以下导出的所有公式都是针对不含时间的矩阵元而言的；对依赖于时间的矩阵讲来，也能导出同样的式子.

考虑到厄密共轭算符的定义后，我们可以求出 f 的复共轭量 f^* 的矩阵元：

$$(f^*)_{nm}=\int\psi_n^*\hat{f}^+\psi_m dq=\int\psi_n^*\tilde{\hat{f}}^*\psi_m dq=\int\psi_m\hat{f}^*\psi_n^*dq$$

或

$$(f^*)_{nm}=(f_{mn})^*. \tag{11.9}$$

通常我们只需考虑实物理量，因此有

$$f_{nm}=f_{mn}^* \tag{11.10}$$

[f_{mn}^* 即 $(f_{mn})^*$]. 满足上式条件的矩阵，其名称和它所对应的算符相同，称为厄密矩阵.

$n=m$ 的矩阵元称为**对角矩阵元**. 这种矩阵元和时间无关，从

---

① 由于归一化波函数中有一个不确定的周相因子(见§2)，矩阵元 f_{nm} 及 $f_{nm}(t)$ 也只能确定到相差一个 $e^{i(\alpha_m-\alpha_n)}$ 形式的因子为止. 这种不确定性同样不会影响到任何物理结果.

(11.10)式并可看出它们都是实量．矩阵元 f_{nn} 实际上就是量 f 在态 ψ_n 中的平均值．

不难获得矩阵的"乘法规则"．为此，我们首先指出下列公式是成立的：

$$\hat{f}\psi_n=\sum_m f_{mn}\psi_m. \tag{11.11}$$

这个式子不过是函数 $\hat{f}\psi_n$ 对函数组 ψ_m 的展开式，其中的系数可由普遍公式(3.5)确定．根据这一公式，我们可写出两个算符的乘积作用在函数 ψ_n 上所得的结果：

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n=\hat{f}(\hat{g}\psi_n)=\hat{f}\sum_k g_{kn}\psi_k=\sum_k g_{kn}\hat{f}\psi_k=\sum_{k,m}g_{kn}f_{mk}\psi_m.$$

另一方面我们应该有

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n=\sum_m (fg)_{mn}\psi_m.$$

由此得出结论，乘积 fg 的矩阵元是由下式确定的：

$$(fg)_{mn}=\sum_k f_{mk}g_{kn}, \tag{11.12}$$

这个乘法法则和数学中采用的矩阵乘法法则完全相同：第一个矩阵的行乘以第二个矩阵的列．

给出矩阵，就等价于给出了算符本身．特别是，如果矩阵为已知，则原则上可求出该物理量的本征值及其相应的本征函数．

现在假定所考虑的所有各量都在某一固定时刻，我们把任一波函数 Ψ(在该时刻)对哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征函数组展开，即对不含时间的定态波函数 ψ_m 展开：

$$\Psi=\sum_m c_m\psi_m, \tag{11.13}$$

式中的 c_m 代表展开系数．把上式代人确定 f 的本征值和本征函

数的方程式 $\hat{f}\Psi = f\Psi$ 中，我们有

$$\sum_m c_m(\hat{f}\psi_m) = f\sum_m c_m\psi_m.$$

上式两边各乘 ψ_n^* 后再对 dq 积分. 式左的每一个积分式 $\int\psi_n^*\hat{f}\psi_m dq$ 就是相应的矩阵元 f_{nm}. 式右的所有 $m\neq n$ 的积分式 $\int\psi_n^*\psi_m dq$ 由于 ψ_m 函数组的正交性而等于零，并由于归一化条件而 $\int\psi_n^*\psi_n dq = 1$①，故

$$\sum_m f_{nm}c_m = fc_n \tag{11.14}$$

或

$$\sum_m (f_{nm} - f\delta_{nm})c_m = 0,$$

式中，当 $m\neq n$ 时 $\delta_{nm}=0$, $m=n$ 时 $\delta_{nm}=1$.

我们就得到了一组齐次的线性代数方程式（以 c_m 为未知数）. 大家都知道，这样一组方程式，只有当它们的系数所组成的行列式等于零时，才可能有不等于零的解，因此上式有解的条件为

$$|f_{nm} - f\delta_{nm}| = 0. \tag{11.15}$$

这个式子（以 f 为未知数）的根就是物理量 f 的各种可能值. 当 f 等于这些可能值中的任意一个数值时，满足(11.14)式的一套 c_m 值就确定了对应于该可能值的本征函数.

如果在物理量 f 的矩阵元定义(11.5)式中，令 ψ_n 为 f 的本征函数，则按方程式 $\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n$ 可得

---

① 按照一般规则（§5），展式(11.13)中的一套 C_n 系数可以看作"能量表象"中的波函数（其变量为下标 n、即能量本征值的编号数）. 矩阵 f_{nm} 在这个表象中起着算符 $\hat{f}$ 的作用，它作用在波函数上的结果等于(11.14)式的左边. 表式 $\bar{f} = \Sigma\Sigma c_n^*(f_{nm}c_m)$ 相当于一个量以其算符及状态波函数表出的平均值一般公式.

$$f_{nm}=\int\psi_n^*\hat{f}\psi_m dq=f_m\int\psi_n^*\psi_m dq.$$

根据 ψ_m 函数组的正交归一化条件，当 $m\neq n$ 时得出 $f_{nm}=0$, $n=m$ 时则有 $f_{mm}=f_m$. 因此只有对角矩阵元才不等于零，并且分别等于量 f 的相应本征值. 只有对角矩阵元不等于零的矩阵称为**对角形式的矩阵**. 特别是在 ψ_n 函数为定态波函数的常用表象中，能量矩阵就成为一个对角矩阵(同样，凡是在定态中具有定值的其它物理量的矩阵也是对角矩阵). 一般讲来，用算符 $\hat{g}$ 的本征函数来定义的 f 矩阵，称为物理量 f 在 g **的对角表象**中的矩阵. 此后如无特殊声明，当我们讲到一个物理量的矩阵时，就是指该物理量在常用表象中的矩阵，这个表象中的能量矩阵是一个对角矩阵. 前面讲过的矩阵元的时间关系式，都是仅仅针对这个常用表象而言的①.

借助于算符的矩阵表示，我们可以证明 § 4中提到过的一个定理：如果有两个算符相互对易，它们就具有一整套共同的本征函数. 假定 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 是这样的两个算符. 根据 $\hat{f}\hat{g}=\hat{g}\hat{f}$ 和 (11、12) 式的矩阵乘法规则，可得

$$\sum_k f_{mk}g_{kn}=\sum_k g_{mk}f_{kn}.$$

如果取算符 $\hat{f}$ 的一套本征函数 ψ_n 来计算诸矩阵元，则 $m\neq k$ 时 $f_{mk}=0$, 故上式可化成 $f_{mm}g_{mn}=g_{mn}f_{nn}$, 或

$$g_{mn}(f_m-f_n)=0.$$

如果 f 的所有本征值 f_n 都不一样，那么，只要 $m\neq n$ 就有 $f_m-f_n\neq 0$, 从而有 $g_{mn}=0$. 由此可见 g_{mn} 的矩阵也是对角的，这就是说，函数组 ψ_n 也是物理量 g 的本征函数组. 如果 f_n 这组本征值中有些值是相同的(也就是存在这样一些本征值，其中每个本征值同时与

① 根据能量矩阵的对角性，很容易看出(11、8)式就是算符公式 (9.2) 的矩阵表示.

几个不同的本征函数相对应)，那末，对每一组属于同一本征值的本征函数 ψ_n 而言，所对应的 g_{mn} 矩阵元一般不等于零．但是，把属于同一本征值的那些本征函数 ψ_n 加以种种线性组合后，它们显然仍是该本征值的一组本征函数；从中我们总是可以挑出这样一组线性组合，使得所对应的各个非对角矩阵元 g_{mn} 全部等于零．由此可见，在这样的情况下我们还是可以求得一套函数，它们都是 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 的共同本征函数．

下式在应用中会遇到：

$$(\partial H/\partial\lambda)_{nn}=\partial E_n/\partial\lambda, \tag{11.16}$$

λ 是哈密顿量 $\hat{H}$（从而也是能量本征值 E_n）所依赖的参量．证明如下．方程 $(\hat{H}-E_n)\psi_n=0$ 对 λ 微商后，左乘以 ψ_n^*，得

$$\psi_n^*(\hat{H}-E_n)\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}=\psi_n^*\left(\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}-\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right)\psi_n,$$

对 q 积分，左边为

$$\int\psi_n^*(\hat{H}-E_n)\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}dq=\int\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}(\hat{H}-E_n)^*\psi_n^*dq.$$

由于 $\hat{H}$ 是厄密的，上式得零．由前式右边积分即得所证的方程．

近来文献中，常用下列记号（由狄喇克引进）代表矩阵元 f_{nm}①：

$$\langle n|f|m\rangle. \tag{11.17}$$

它可看作是由 f 及初态 $|m\rangle$ 和末态 $\langle n|$ 所"组成"（这些初末态记号与其波函数的表象无关）．我们也可用这些记号表出波函数的展开系数：如果有一组完备的波函数对应于态 $|n_1\rangle$，$|n_2\rangle$，…，则态 $|m\rangle$ 的波函数对这套函数展开后，其展开系数可记作

$$\langle n_i|m\rangle=\int\psi_{n_i}^*\psi_m dq, \tag{11.18}$$

① 本书中两套记号都用．当脚标须由多个字母组成时，用(11.17)式較为方便．

§ 12. 矩阵的变换

一个给定的物理量，其矩阵元可用不同的波函数组加以定义。例如，它可以是各种物理量的定态波函数组，也可以是同一系统在各种不同外场中的定态波函数组。于是就产生了把一个表象中的矩阵变换到另一表象中的问题。

设 $\psi_n(q)$ 和 $\psi'_n(q)(n=1, 2, \cdots)$ 为两套完备的正交函数组。彼此间存在着以下的线性变换关系：

$$\psi'_n=\sum_m S_{mn}\psi_m \tag{12.1}$$

这不过是 ψ'_n 对完备组 ψ_n 的展开式。这个变换关系式可以按惯例写成下列算符形式：

$$\psi'_n=\hat{S}\psi_n \tag{12.2}$$

算符 $\hat{S}$ 必须满足一定的条件，使得函数组 ψ_n 为正一系时函数组 ψ'_n 也是正一系。(12.2)代入下列正交归一化条件中：

$$\int\psi'^*_m\psi'_n dq=\delta_{mn}.$$

然后采用转置算符的定义式(3.14)，我们有

$$\int(\hat{S}\psi_n)\hat{S}^*\psi^*_m dq=\int\psi^*_m\tilde{\hat{S}}^*\hat{S}\psi_n dq=\delta_{mn}.$$

如果上式对所有的 m 和 n 都成立，我们必须有 $\tilde{\hat{S}}^*\hat{S}=1$，或

$$\tilde{\hat{S}}^*\equiv\hat{S}^+=\hat{S}^{-1}. \tag{12.3}$$

即其逆算符等于其厄密共轭算符。具有这种性质的算符称为么正算符。由于这一性质，(12.1)的逆变换 $\psi_n=\hat{S}^{-1}\psi'_n$ 为

$$\psi_n=\sum_m S^*_{nm}\psi'_m. \tag{12.4}$$

把 $\hat{S}^+\hat{S}=1$ 或 $\hat{S}\hat{S}^+=1$ 写成矩阵形式，可得下列形式的么正条件：

$$\sum_l S^*_{lm} S_{ln} = \delta_{mn}, \tag{12.5}$$

或

$$\sum_l S^*_{ml} S_{nl} = \delta_{mn}. \tag{12.6}$$

现在来考虑某个物理量 f，我们写出它在"新"表象中的矩阵元，亦即相对于 ψ'_n 函数组的矩阵元. 它由下列积分式给出:

$$\int \psi'^*_m \hat{f} \psi'_n dq = \int (\hat{S}^* \psi^*_m)(\hat{f}\hat{S}\psi_n) dq = \int \psi^*_m \tilde{\hat{S}}^* \hat{f}\hat{S}\psi_n dq$$

$$= \int \psi^*_m \hat{S}^{-1} \hat{f} \hat{S} \psi_n dq.$$

可知算符 $\hat{f}$ 在新表象中的矩阵，等于算符

$$\hat{f}' = \hat{S}^{-1} \hat{f} \hat{S} \tag{12.7}$$

在旧表象中的矩阵①.

一个矩阵的对角元素之和称为该矩阵的迹，记作 $\mathrm{tr} f$②

$$\mathrm{tr} f = \sum_n f_{nn} \tag{12.8}$$

首先应该注意，两个矩阵的乘积的迹与乘积的次序无关:

$$\mathrm{tr}(fg) = \mathrm{tr}(gf) \tag{12.9}$$

因为按矩阵乘法规则，有

$$\mathrm{tr}(fg) = \sum_n \sum_k f_{nk} g_{kn} = \sum_k \sum_n g_{kn} f_{nk} = \mathrm{tr}(gf).$$

---

① 如果 $\{\hat{f}, \hat{g}\} = -i\hbar\hat{c}$，是算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{g}$ 的对易规则，由变换(12.7)得 $\{\hat{f}', \hat{g}'\} = -i\hbar\hat{c}'$，即对易规则不变. 在 § 9 的附注中已指出，$\hat{c}$ 是经典泊松括号 $[f, g]$ 的量子类比。但在经典力学中，泊松括号在变量（广义坐标和广义动量）的正则变换下保持不变；见《力学》§ 45. 在这种意义下，我们可以说，量子力学中的幺正变换，起着类似于经典力学中正则变换的作用.

② 阵迹的德文为 Spur，英文为 Trace，记作 sp$f$ 或 tr$f$，当然，阵迹只有当 n 的求和式收敛时才能有定义.

同理易证，对于多个矩阵的乘积，其迹对因子的循环置换保持不变；例如

$$\operatorname{tr}(fgh)=\operatorname{tr}(hfg)=\operatorname{tr}(ghf). \qquad (12.10)$$

迹有一个重要的性质，就是它并不依赖于定义矩阵元时所选的函数组，因为

$$(\operatorname{tr}f)'=\operatorname{tr}(S^{-1}fS)=\operatorname{tr}(SS^{-1}f)=\operatorname{tr}f. \qquad (12.11)$$

一个幺正变换，使函数组的模量平方和在变换后保持不变：由(12.6)我们得

$$\sum_i|\psi'_i|^2=\sum_{k,l,i}S_{ki}\psi_k S^*_{li}\psi^*_l=\sum_{k,l}\psi_k\psi^*_l\delta_{kl}$$

$$=\sum_k|\psi_k|^2. \qquad (12.12)$$

任一幺正算符可写成

$$\hat{S}=e^{i\hat{R}}, \qquad (12.13)$$

其中 $\hat{R}$ 是一个厄密算符：由于 $\hat{R}^+=\hat{R}$，我们有

$$\hat{S}^+=e^{-i\hat{R}^+}=e^{-i\hat{R}}=\hat{S}^{-1}.$$

把 $\exp(\pm i\hat{R})$ 直接展为 $\hat{R}$ 的幂级数，不难验证下式成立：

$$\hat{f}'=\hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S}=\hat{f}+\{\hat{f},i\hat{R}\}+\frac{1}{2}\{\{\hat{f},i\hat{R}\},i\hat{R}\}+\cdots. \quad (12.14)$$

当 $\hat{R}$ 正比于一个小参量时，上式很有用处，此时(12.14)变成对参量的幂级数展开式。

§13. 算符的海森伯表象

在上述量子力学的数学表述中，对应于各种物理量的算符是作用在坐标函数上，并且一般地不显含时间 t. 物理量平均值对时间的依赖关系，仅仅来自状态波函数对时间的依赖关系，其公式为

$$\bar{f}(t)=\int\Psi^*(q,t)\hat{f}\Psi(q,t)dq. \qquad (13.1)$$

但在量子力学的处理中，我们还可以采用另一种有所不同但是等价的方式，即把波函数对时间的依赖关系全部转移到算符身上. 这种**海森伯表象**中的算符（不同于前述**薛定谔表象**中的算符）虽然在本卷中并不采用，但为了相对论理论中的应用起见，在这里把它讲一下.

我们定义下列算符[它是幺正的；见(12.13)式]：

$$\hat{S}=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right),\tag{13.2}$$

其中 $\hat{H}$ 为系统的哈密顿量. 根据定义，这个算符的本征函数就是算符 $\hat{H}$ 的本征函数，也就是定态波函数 $\psi_n(q)$，此时

$$\hat{S}\psi_n(q)=e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}\psi_n(q).\tag{13.3}$$

根据上式，任意波函数 Ψ 对定态波函数的展开式(10.3)可以写成下列算符形式：

$$\Psi(q,t)=\hat{S}\Psi(q,0).\tag{13.4}$$

这就是说，算符 $\hat{S}$ 的作用，是把某一起始时刻的波函数变成任一时刻的波函数.

按(12.7)式，定义下列依赖于时间的算符：

$$\hat{f}(t)=\hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S},\tag{13.5}$$

则有

$$\bar{f}(t)=\int\Psi^*(q,0)\hat{f}(t)\Psi(q,0)dq.\tag{13.6}$$

这就是时间依赖性完全转移到算符以后的 f 平均值公式(3.8)[我们对算符的定义基于(3.8)式].

显然，(13.5)式的算符对定态波函数而言的矩阵元，就是(11.3)式所定义的依赖于时间的 $f_{nm}(t)$ 矩阵元.

最后，(13.5)式对时间求微商（假定算符 $\hat{f}$ 以及 $\hat{H}$ 本身都不含 t），可得下列方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}(t)=\frac{i}{\hbar}[\hat{H}\hat{f}(t)-\hat{f}(t)\hat{H}]. \qquad (13.7)$$

此式和(9.2)式类似，但具有不同的含义：(9.2)式是与物理量 $\dot{f}$ 对应的算符 $\hat{\dot{f}}$ 的定义，而(13.7)式左边是物理量 f 本身的算符对时间的微商.

§14. 密度矩阵

在§1末段指出的含义下，用一个波函数来对一个系统进行的描述，是量子力学中可能做到的最完全的描述.

不允许进行完全描述的态是有的，如果我们所考虑的系统只是一个大的封闭系统的一部分. 我们假定整个封闭系统处于由波函数 $\Psi(q,x)$ 所描述的某个态中，其中的 x 是我们所考虑的那个子系统的坐标组，q 是该封闭系统的其余坐标组. 这个波函数一般讲来不能分解成一个 x 函数和一个 q 函数的乘积①. 因此所考虑的子系统本身并不具备自己的波函数.

设 f 为该子系统的某个物理量. 它的算符只作用在坐标组 x 上，不作用在 q 上. 这个量在 $\Psi(q,x)$ 态中的平均值为

$$\bar{f}=\iint\Psi^*(q,x)\hat{f}\Psi(q,x)dqdx. \qquad (14.1)$$

引进 $\rho(x',x)$ 函数，其定义为

$$\rho(x',x)=\int\Psi^*(q,x')\Psi(q,x)dq. \qquad (14.2)$$

式中只对坐标组 q 进行积分；这个 ρ 函数称为子系统的**密度矩阵**. 根据(14.2)式的定义，这个函数显然是"厄密"的，即

① 要使 $\Psi(q,x)$ 能够(在某一时刻)写成这样的乘积，建立 $\Psi(q,x)$ 态的那些测量值必须能够对 x 系统和 q 系统分别作出完全描述. 此外，为了使 $\Psi(q,x)$ 在随后时刻仍能继续保持这种乘积形式，封闭系统的该两部分还必须没有相互作用(见§2). 这些条件现在一个也没有假定.

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x). \tag{14.3}$$

这个密度矩阵的"对角元素"为

$$\rho(x, x) = \int |\Psi(q, x)|^2 dq.$$

上式确定了子系统坐标组的几率分布.

应用密度矩阵,平均值 $\bar{f}$ 可以写成以下的形式:

$$\bar{f} = \int [\hat{f}\rho(x', x)]_{x'=x} dx. \tag{14.4}$$

其中的 $\hat{f}$ 只作用在 $\rho(x', x)$ 函数中的 x 变量上;算出其作用结果后,再令 $x'=x$. 由此可见,知道了密度矩阵后,就可以算出描述 x 系统的任一物理量的平均值. 根据这一点,我们还可以通过 $\rho(x', x)$ 算出该系统中的物理量采取各种可能值的几率. 因此,对一个不具备波函数的系统讲来,它的状态可以通过密度矩阵描述之. 这个密度矩阵不包含不属于该系统的 q 坐标组. 当然,它实质上还是依赖于整个封闭系统所处的态.

用密度矩阵进行的描述,是一种最普遍形式的量子力学描述. 而波函数的描述不过是这种普遍描述的一种特殊情形,也就是相当于密度矩阵具有 $\rho(x', x) = \Psi^*(x')\Psi(x)$ 形式时的情形. 这种特殊情形与普遍情形之间存在着以下的重要差别①. 对具备波函数的一个态讲来,它总是存在着某种完全的测量过程,可以在该态中测得肯定的结果(从数学上讲来,这意味着 Ψ 总是某种算符的一个本征函数). 另一方面,对只有密度矩阵的那种态讲来,就不存在测量结果可以唯一地断定的完全测量.

现在假定所考虑的系统是封闭的,或在某一时刻成为封闭的. 那末,我们可以导出密度矩阵的一个时间变化式,它类似于 Ψ 函数

① 可以用一个波函数描述的态有时称为"纯态",以便区别于只能用密度矩阵描述的态,这种态称为"混合态".

所满足的波动方程式. 我们注意到, $\rho(x',x,t)$ 所应满足的那个线性微分方程式,在特殊情形下,当 x 系统具有波函数时,即当

$$\rho(x,x',t)=\Psi^*(x't)\Psi(x,t)$$

也应该成立,考虑这一点后,就可以使推导过程简化. 上式对时间求微商并应用波动方程(8.1),可得

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t}=i\hbar\Psi^*(x',t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}+i\hbar\Psi(x,t)\frac{\partial\Psi^*(x',t)}{\partial t}$$

$$=\Psi^*(x',t)\hat{H}\Psi(x,t)-\Psi(x,t)\hat{H}'^*\Psi^*(x',t),$$

式中的 $\hat{H}$ 是子系统的哈密顿量, 只作用在 x 的函数上, $\hat{H}'$ 是同一算符, 只作用在 x' 的函数上. 式中的 $\Psi^*(x',t)$ 和 $\Psi(x,t)$ 函数显然能分别移到 $\hat{H}$ 和 $\hat{H}'$ 算符的后面, 从而得出欲求的方程式:

$$i\hbar\partial\rho(x,x',t)/\partial t=(\hat{H}-\hat{H}'^*)\rho(x,x',t). \tag{14.5}$$

假定 $\Psi_n(x,t)$ 是子系统的定态波函数组, 也就是子系统哈密顿量的本征函数组. 我们把密度矩阵对这组函数展开; 这个展开式是 $\Psi_n(x,t)$ 和 $\Psi_n(x',t)$ 两函数的一个双重级数, 它的形式是

$$\rho(x,x',t)=\sum_m\sum_n a_{mn}\Psi_n^*(x',t)\Psi_m(x,t)$$

$$=\sum_m\sum_n a_{mn}\psi_n^*(x')\psi_m(x)e^{(i/\hbar)(E_n-E_m)t}, \tag{14.6}$$

对密度矩阵讲来,这个式子的作用,相当于波函数的展开式(10.3). 原来的单组系数 a_n 现在被双组系数 a_{mn} 所代替. a_{mn} 系数和它的密度矩阵一样显然是"厄密"的:

$$a_{nm}^*=a_{mn}, \tag{14.7}$$

把(14.6)式代入(14.4)式, 量 f 的平均值就可以表成

$$\bar{f}=\sum_m\sum_n a_{mn}\int\Psi_n^*(x,t)\hat{f}\Psi_m(x,t)\,dx$$

或

$$\bar{f}=\sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}(t)=\sum_m\sum_n a_{mn}f_{nm}e^{(i/\hbar)(E_n-E_m)t}. \qquad (14.8)$$

式中的 f_{nm} 就是物理量 f 的矩阵元. 这个式子和 (11.1) 式相类似①.

a_{mn} 这组量必须满足某些不等式. 密度矩阵的"对角元素" $\rho(x,x)$ 确定坐标组的几率分布,显然必须是一些正量. 故按(14.6)式(令其中 $x'=x$), 由系数 a_{mn} 所组成的下列二次型

$$\sum_n\sum_m a_{mn}\xi_n^*\xi_m$$

(其中的 ξ_n 是一些任意复量)必须为正量. 根据二次型的理论可以知道,此时系数 a_{mn} 就必须满足某些条件. 例如,所有的"对角"量显然必须是正量:

$$a_{nn}\geqslant 0, \qquad (14.9)$$

而 a_{nn}, a_{mm} 和 a_{mn} 任意三量必须满足以下的不等式:

$$a_{nn}a_{mm}\geqslant |a_{mn}|^2. \qquad (14.10)$$

"纯态"情形下,密度矩阵变成两个函数的乘积, 相应的 a_{mn} 矩阵显然呈下列形式:

$$a_{mn}=a_m a_n^*. \qquad (14.11)$$

现在来指出一个简单的判据, 使我们能够根据 a_{mn} 矩阵来判断所考虑的态究竟是"纯态"还是"混合"态. 在纯态下, 我们有

$$\begin{aligned}(a^2)_{mn}&=\sum_k a_{mk}a_{kn}\\&=\sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k\\&=a_m a_n^*\sum_k|a_k|^2\end{aligned}$$

① a_{mn} 组成能量表象中的密度矩阵. 用此矩阵描述系统的态是由 Л. 朗道和 F. 布洛赫于 1927 年各自独立地提出的.

$$=a_m a_n^*$$

或

$$(a^2)_{mn}=a_{mn}. \tag{14.12}$$

也就是说此时的密度矩阵等于它自身的平方.

§15. 动 量

我们来考虑一个不在外场中的多粒子封闭系统. 由于空间的所有位置对作为一个整体的这个系统而言都是等价的, 由此可以断定, 当整个系统平移任一距离后, 该系统的哈密顿量仍将保持不变. 只要对任一无限小位移讲来这个条件能够得到满足就够了.

距离为 $\delta\mathbf{r}$ 的一个无限小平移, 相当于这样一种变换, 这时所有粒子的径矢量 $\mathbf{r}_a$(a 为粒子的编号) 都获得同一增量 $\delta\mathbf{r}$, 即 $\mathbf{r}_a\to\mathbf{r}_a+\delta\mathbf{r}$. 在这种变换下, 粒子坐标的任意函数 $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)$ 就变成下列函数:

$$\psi(\mathbf{r}_1+\delta\mathbf{r},\mathbf{r}_2+\delta\mathbf{r},\cdots)=\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)+\delta\mathbf{r}\cdot\sum_a\nabla_a\psi=$$

$$=\left(1+\delta\mathbf{r}\cdot\sum_a\nabla_a\right)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)$$

(对于 $\mathbf{r}_a$ 的微分算符 ∇_a 代表一个"矢量", 它的分量为算符 $\partial/\partial x_a$, $\partial/\partial y_a$, $\partial/\partial z_a$). 括号中的表式

$$1+\delta\mathbf{r}\cdot\sum_a\nabla_a,$$

是无限小位移算符, 它可使 $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)$ 函数变成下列函数:

$$\psi(\mathbf{r}_1+\delta\mathbf{r},\mathbf{r}_2+\delta\mathbf{r},\cdots).$$

所谓"使哈密顿量保持不变"的变换, 它的含义是, 如果对 $\hat{H}\psi$ 函数施行这种变换, 其结果等于先对 ψ 函数施行这种变换后, 再把算符 $\hat{H}$ 作用在变换以后的 ψ 函数上. 从数学上讲来, 这可以表成以下的形式. 令 $\hat{O}$ 代表"产生"上述变换的算符. 则有 $\hat{O}(\hat{H}\psi)=$

$=\hat{H}(\hat{O}\psi)$，故

$$\hat{O}\hat{H}-\hat{H}\hat{O}=0,$$

即哈密顿量必须和算符 $\hat{O}$ 对易．

在我们所考虑的情形下，$\hat{O}$ 算符就是上面提到的无限小位移算符．由于单位算符（这个算符的作用相当于乘以 1）当然和任一算符对易，同时常因子 $\delta\mathbf{r}$ 可以移到 $\hat{H}$ 的前面去．条件 $\hat{O}\hat{H}-\hat{H}\hat{O}=0$ 现在可化成

$$\left(\sum_a \nabla_a\right)\hat{H}-\hat{H}\left(\sum_a \nabla_a\right)=0. \tag{15.1}$$

我们已经知道，和 $\hat{H}$ 对易的算符（不显含时间）它所对应的物理量是一个守恒量．一个封闭系统由于空间均匀性而导致的守恒量就是该系统的**动量**（见《力学》§7）．因此(15.1)式表达了量子力学中的动量守恒律；$\sum_a \nabla_a$ 算符除开一个常因子外应该对应于该系统的总动量，每一个 ∇_a 则对应于单粒子的动量．

∇ 算符和单粒子的动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 之间的比例系数，可以用过渡到经典力学极限情形的方法确定之，它等于 $-i\hbar$：

$$\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla \tag{15.2}$$

其分量式是

$$\hat{\mathbf{p}}_x=-i\hbar\partial/\partial x,\ \hat{\mathbf{p}}_y=-i\hbar\partial/\partial y,\ \hat{\mathbf{p}}_z=-i\hbar\partial/\partial z$$

应用波函数的极限表式(6.1)，我们有

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi=-i\hbar(i/\hbar)\Psi\nabla S=\Psi\nabla S$$

亦即算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 的作用在经典近似中还原成为乘以 ∇S．作用量的梯度 ∇S 就是粒子的经典动量 $\mathbf{p}$（见《力学》§43）．

容易证明(15.2)的算符确是厄密的．设 $\psi(x)$ 和 $\varphi(x)$ 是两个任意函数，他们在无穷远处趋于零，则有

$$\int\varphi\hat{p}_x\psi dx=-i\hbar\int\varphi\frac{\partial\psi}{\partial x}dx=i\hbar\int\psi\frac{\partial\varphi}{\partial x}dx=\int\psi\hat{p}_x^*\varphi dx$$

这就是算符的厄密条件.

对任一函数的两个不同变量进行微商，其结果和微商的先后次序无关. 由此可知，动量的三个分量的算符是相互对易的:

$$\hat{p}_x\hat{p}_y-\hat{p}_y\hat{p}_x=0,\ \hat{p}_x\hat{p}_z-\hat{p}_z\hat{p}_x=0,\ \hat{p}_y\hat{p}_z-\hat{p}_z\hat{p}_y=0. \tag{15.3}$$

这意味着单粒子的三个动量分量可以同时具有定值.

我们来求动量算符的本征值和本征函数. 它们是由下列矢量方程确定的:

$$-i\hbar\nabla\psi=\mathbf{p}\psi. \tag{15.4}$$

解的形式为

$$\psi=Ce^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \tag{15.5}$$

其中C是一个常数. 我们看到，如果同时给出了动量的三个分量，粒子的波函数就完全确定. 换句话说，p_x、p_y、p_z诸量组成单粒子物理量的一个可能的完全集合. 它们的本征值构成从$-\infty$到$+\infty$的连续谱.

根据连续谱本征函数的归一化法则(5.4)，$\int\psi_{\mathbf{p}'}^*\psi_{\mathbf{p}}dV$对整个空间($dV=dxdydz$)积分应该等于$\delta(\mathbf{p}'-\mathbf{p})$函数①. 但是，根据以后应用中即将明白的理由，最好把粒子动量的本征函数归一化成动量差除以$2\pi\hbar$的δ函数:

$$\int\psi_{\mathbf{p}'}^*\psi_{\mathbf{p}}dV=\delta\left(\frac{\mathbf{p}'-\mathbf{p}}{2\pi\hbar}\right),$$

或等价于

$$\int\psi_{\mathbf{p}'}^*\psi_{\mathbf{p}}dV=(2\pi\hbar)^3\delta(\mathbf{p}'-\mathbf{p}). \tag{15.6}$$

因为三维δ函数的三个因子中，每个因子为$\delta[(p_x'-p_x)/2\pi\hbar]$

① 矢量$\mathbf{a}$的三维$\delta(\mathbf{a})$函数，定义为它的分量δ函数之积，即$\delta(\mathbf{a})=\delta(a_x)\delta(a_y)\delta(a_z)$.

$=2\pi\hbar\delta(p'_z-p_z)$，等等.

利用公式

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\alpha\xi}d\xi=\delta(\alpha) \tag{15.7}$$

来积分①，由此可证如按(15.6)归一化，则(15.5)中的常数 $C=1$②：

$$\psi_{\mathbf{p}}=e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \tag{15.8}$$

粒子的任意波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 对其动量算符的本征函数组 $\psi_{\mathbf{p}}$ 展开，其展式简单地等于傅里叶积分：

$$\psi(\mathbf{r})=\int a(\mathbf{p})\psi_{p}(\mathbf{r})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}=\int a(\mathbf{p})e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{15.9}$$

(其中 $d^3p=dp_xdp_ydp_z$)．按(5.3)式，展开系数 $a(\mathbf{p})$ 为

$$a(\mathbf{p})=\int\psi(\mathbf{r})\psi_p^*(\mathbf{r})dV=\int\psi(\mathbf{r})e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}dV. \tag{15.10}$$

函数 $a(\mathbf{p})$ 可看作"动量表象"中的粒子波函数(见§5)；

$|a(\mathbf{p})|^2d^3p/(2\pi\hbar)^3$ 是动量值在 d^3p 范围内的几率.

正如在坐标表象中求出动量算符 $\hat{\mathbf{p}}$ 的本征函数一样，我们也可在动量表象中引入粒子的坐标算符 $\hat{\mathbf{r}}$．它必须这样定义，使得坐标平均值呈下列形式：

$$\bar{\mathbf{r}}=\int a^*(\mathbf{p})\hat{\mathbf{r}}a(\mathbf{p})\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{15.11}$$

另一方面，这个平均值可通过波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 由下式求出：

$$\bar{\mathbf{r}}=\int\psi^*\mathbf{r}\psi dV.$$

---

① 此式的习惯含义是，式左的函数具有(5.8)式的 δ 函数性质．把(15.7)形式的 $\delta(x-a)$ 函数代入(5.8)，即得熟知的傅里叶积分式

$$f(a)=\int_{-\infty}^{\infty}\int f(x)e^{i\xi(x-a)}dxd\xi/2\pi$$

② 采用这种归一化时，注意：几率密度 $|\psi|^2=1$，即函数归一化到"每单位体积一个粒子"。这种归一化的一致性并不是偶然的，见§48的最后一个附注.

把(15.9)式的 $\psi(\mathbf{r})$ 代入，我们得(用分部积分法)

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3}\int \mathbf{r}a(\mathbf{p})e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}d^3p$$

$$= (2\pi\hbar)^{-3}\int i\hbar e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}[\partial a(\mathbf{p})/\partial\mathbf{p}]d^3p$$

用上式及(15.10)，得

$$\bar{\mathbf{r}} = (2\pi\hbar)^{-3}\iint \psi^*(\mathbf{r})i\hbar[\partial a(\mathbf{p})/\partial\mathbf{p}]e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}d^3pdV$$

$$= \int i\hbar a^*(\mathbf{p})[\partial a(\mathbf{p})/\partial\mathbf{p}]\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

与(15.11)比较，可知动量表象中的径矢算符为

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\partial/\partial\mathbf{p} \tag{15.12}$$

在动量表象中的动量算符则简单地变成了乘积因子 $\mathbf{p}$.

最后，我们试用 $\hat{\mathbf{p}}$ 表出空间平移间距 $\mathbf{a}$ 为有限大(不光是无限小)的算符 $\hat{T}_{\mathbf{a}}$. 根据这个算符的定义，我们有

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$$

把 $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ 函数展成泰勒级数，我们有

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \mathbf{a}\cdot\partial\psi(\mathbf{r})/\partial\mathbf{r} + \cdots,$$

或者，引入算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$，

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \left[1+\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}+\frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2+\cdots\right]\psi(\mathbf{r})$$

括号内的表式即算符

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{(i/\hbar)\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}} \tag{15.13}$$

这就是欲求的**有限大位移算符**.

§16. 测不准关系式

我们来推导动量算符和坐标算符之间的对易法则. 我们知道，对 x, y, z 中的任一个变量求微商再乘上其中的另一个变量

后，所得的结果和这两种运算的先后次序无关，因此有

$$\hat{p}_x y - y\hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_x z - z\hat{p}_x = 0, \tag{16.1}$$

对$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$讲来也有类似的式子.

推导 $\hat{p}_x$ 和 x 的对易法则时我们有：

$$(\hat{p}_x x - x\hat{p}_x)\psi = -i\hbar\frac{\partial(x\psi)}{\partial x} + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} = -i\hbar\psi.$$

可见$(\hat{p}_x x - x\hat{p}_x)$算符的作用结果等于乘以$-i\hbar$；这一点，对 $\hat{p}_y$ 和 y 以及 $\hat{p}_z$ 和 z 的对易法则讲来，当然也是正确的．因此有[1]

$$\hat{p}_x x - x\hat{p}_x = -i\hbar, \quad \hat{p}_y y - y\hat{p}_y = -i\hbar, \quad \hat{p}_z z - z\hat{p}_z = -i\hbar. \tag{16.2}$$

(16.1)和(16.2)诸式可以并写成以下形式：

$$\hat{p}_i x_k - x_k\hat{p}_i = -i\hbar\delta_{ik} \quad (i, k = x, y, z). \tag{16.3}$$

在考察这些关系式的物理意义及其后果之前，我们先来推导两个以后有用的式子．令 $f(\mathbf{r})$ 为某一坐标函数．由于

$$(\hat{\mathbf{p}}f - f\hat{\mathbf{p}})\psi = -i\hbar[\nabla(f\psi) - f\nabla\psi] = -i\hbar\psi\nabla f,$$

所以有

$$\hat{\mathbf{p}}f(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla f. \tag{16.4}$$

动量算符的函数 $f(\hat{\mathbf{p}})$ 与 $\mathbf{r}$ 之间，也有类似的对易关系式：

$$f(\hat{\mathbf{p}})\mathbf{r} - \mathbf{r}f(\hat{\mathbf{p}}) = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial\mathbf{p}}. \tag{16.5}$$

这个式子的推导方法和(16.4)式相同，式中的坐标算符可以采用(15.12)式，然后在 $\mathbf{p}$ 表象中进行计算即得.

(16.1)和(16.2)式表明，一个粒子沿某一轴的坐标分量可以和沿其它两轴的动量分量同时具有定值；可是，沿同一轴的坐标分量和动量分量却不可能同时存在．特别是，粒子不可能处于空间某一固定点而又同时具有确定的动量 $\mathbf{p}$.

---

① 1925 年海森伯发现了(16.2)式的矩阵表式，成为量子力学的一个起点.

设有一个粒子处于某一有限空间区域内，这个空间区域沿三个坐标轴方向的尺度(它的数量级)分别为 Δx, Δy, Δz. 再令 $\mathbf{p}_0$ 为该粒子的动量平均值. 从数学上讲来，这意味着波函数具有 $\psi=u(\mathbf{r})e^{(i/\hbar)\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}}$ 的形状. 其中的 $u(\mathbf{r})$ 函数只有在上述空间区域内才显著地不等于零. 我们把这个 ψ 函数对动量算符的本征函数组展开(即展为傅里叶积分). 展开式系数 $a(\mathbf{p})$ 是由(15.10)式确定的，该式中的被积函数是 $u(\mathbf{r})e^{(i/\hbar)(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}}$ 的形式. 为了使这个积分显著地不等于零，振荡因子 $e^{(i/\hbar)(\mathbf{p}_0-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}}$ 的周期必须不小于 Δx, Δy, Δz, 即不小于 $u(\mathbf{r})$ 函数不等于零的空间区域的尺度. 这就是说，只有当 $\mathbf{p}$ 值满足 $(1/\hbar)(p_{0x}-p_x)\Delta x\lesssim 1$ 诸式时，$a(\mathbf{p})$ 才显著地不等于零. 由于 $|a(\mathbf{p})|^2$ 决定动量值的几率，$a(\mathbf{p})$ 不等于零的各种 p_x, p_y, p_z 值，正好就是该态中所能找到的粒子动量的各种分量值. 我们用 Δp_x, Δp_y, Δp_z 代表 $a(\mathbf{p})$ 不等于零时 p_x, p_y, p_z 所具有的值域，因此有

$$\Delta p_x\Delta x\sim\hbar,\quad \Delta p_y\Delta y\sim\hbar,\quad \Delta p_z\Delta z\sim\hbar. \tag{16.6}$$

这些式子叫做**测不准关系式**，它是海森伯于 1927 年求得的.

我们看到，粒子坐标知道得愈精确(即 Δx 愈小)，沿同一轴的动量分量的测不准量 Δp_x 就愈大，反之亦然. 特别是当粒子处于空间的某一固定点($\Delta x=\Delta y=\Delta z=0$)时，则 $\Delta p_x=\Delta p_y=\Delta p_z=\infty$. 这意味着此时所有各种动量值机会均等. 反之，如果粒子具有完全确定的动量 $\mathbf{p}$，则该粒子的位置在整个空间内机会均等[这一点可以从(15.8)式的波函数直接看出来，这个波函数的模量平方与坐标变量完全无关].

如果用标准偏差来表明坐标和动量的测不准量

$$\delta x=\sqrt{\overline{(x-\bar{x})^2}},\quad \delta p_x=\sqrt{\overline{(p_x-\bar{p}_x)^2}}$$

则可确切求出它们的乘积的最小可能值 (H. Weyl). 我们来考虑一维波包，它的波函数 $\psi(x)$ 只依赖于一个坐标，并为简单计，假定

该态中的 x 和 p_x 的平均值都等于零．考虑下列明显成立的不等式：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left|\alpha x\psi+\frac{d\psi}{dx}\right|^2dx\geqslant 0$$

其中 α 是一个任意的实常数．计算上述积分时，注意到

$$\int x^2|\psi|^2dx=(\delta x)^2,$$

$$\int\left(x\frac{d\psi^*}{dx}\psi+x\psi^*\frac{d\psi}{dx}\right)dx=\int x\frac{d|\psi|^2}{dx}dx=-\int|\psi|^2dx=-1,$$

$$\int\frac{d\psi^*}{dx}\frac{d\psi}{dx}dx=-\int\psi^*\frac{d^2\psi}{dx^2}dx=\frac{1}{\hbar^2}\int\psi^*\hat{p}_x^2\psi dx=\frac{1}{\hbar^2}(\delta p_x)^2.$$

我们得

$$\alpha^2(\delta x)^2-\alpha+\frac{1}{\hbar^2}(\delta p_x)^2\geqslant 0.$$

如这个 α 的三项二次式对所有的 α 值而言都是正的，则它的判别式必须为负，从而给出下列不等式：

$$\delta x\delta p_x\geqslant\frac{1}{2}\hbar, \tag{16.7}$$

乘积的最小可能值为 $\frac{1}{2}\hbar$，此时波包的波函数呈下列形式：

$$\psi=\frac{1}{(2\pi)^{1/4}\sqrt{(\delta x)}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}p_0x-\frac{x^2}{4(\delta x)^2}\right) \tag{16.8}$$

其中 p_0 和 δx 都是常数，这个态中的坐标几率值为

$$|\psi|^2=\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}\cdot\delta x}\exp\left(-\frac{x^2}{2(\delta x)^2}\right)$$

这是对称于原点（平均值 $\bar{x}=0$）的高斯分布，标准偏差为 δx．动量表象中的波函数是

$$a(p_x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)e^{-(i/\hbar)p_xx}dx$$

算出上式积分，得到

$$a(p_x)=\text{常数}\times\exp\left[-\frac{(\delta x)^2(p_x-p_0)^2}{\hbar^2}\right]$$

动量的几率分布$|a(p_x)|^2$也是一个对称于平均值$\bar{p}_x=p_0$的高斯分布，标准偏差为$\delta p_x=\hbar/2\delta x$，所以乘积$\delta p_x\delta x$确为$\frac{1}{2}\hbar$.

最后，我们来推导另一个有用的关系式．假定f和g是两个物理量，它们的算符满足以下的对易法则：

$$\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f}=-i\hbar\hat{c}, \tag{16.9}$$

式中的$\hat{c}$是某个物理量c的算符．上式右边之所以引入$\hbar$因子，是由于经典极限(即当$\hbar\to 0$)时所有的物理量算符应该还原成为经典量而彼此对易．故在“准经典”情形下，第一级近似时可把(16.9)式的右边当作零．在下一级近似中，算符$\hat{c}$可以用经典量c来代替，即有

$$\hat{f}\hat{g}-\hat{g}\hat{f}=-i\hbar c.$$

这个式子正好和$\hat{p}_x x-x\hat{p}_x=-i\hbar$相类似，唯一的区别是以$\hbar c$代替了$\hbar$①．因此我们用关系式$\Delta x\Delta p_x\sim\hbar$类推，就可以得到这样的结论，即在准经典情形下$f$和$g$两个量有以下的测不准关系式：

$$\Delta f\Delta g\sim\hbar c. \tag{16.10}$$

特别是，如果其中之一为能量($\hat{f}\equiv\hat{H}$)，并且另一个量的算符($\hat{g}$)不显含时间，则按(9.2)式有$c=\dot{g}$，准经典情形下的测不准关系式此时变成

$$\Delta E\Delta g\sim\hbar\dot{g}. \tag{16.11}$$

① 这个经典量c就是f和g的泊松括号，见§9中的附注。

第三章 薛定谔方程

§17. 薛定谔方程

一个物理系统的波动方程的形状取决于它的哈密顿量，所以 H 在量子力学的整个数学表述中至关重要.

一个自由粒子的哈密顿量，它的形状可以根据伽利略相对性原理以及空间的均匀性和各向同性等普遍要求来确立. 经典力学中，这些要求导致粒子能量对其动量的平方依赖关系：$E=p^2/2m$，其中常数 m 称为该粒子的质量(见《力学》§4). 量子力学中，同样的要求导致能量和动量本征值之间与经典力学相应的关系式，这些量现在是同时可测的守恒量，(对一个自由粒子而言).

如果能量和动量的每一本征值都满足关系式 $E=p^2/2m$，则能量和动量算符也必定满足同一关系式：

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2). \tag{17.1}$$

把(15.2)式代入上式，可得下列形式的自由粒子的哈密顿量：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle \tag{17.2}$$

其中的 $\triangle=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$ 为拉普拉斯算符.

无相互作用的多粒子系统的哈密顿量，等于其各个粒子的哈密顿量之和：

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\hbar^2\sum_a\frac{1}{m_a}\triangle_a \tag{17.3}$$

(下标 a 代表粒子的编号；$\triangle_a$ 代表对第 a 个粒子的坐标进行微商的拉普拉斯算符).

经典(非相对论)力学中，粒子间的相互作用由哈密顿量中添加势能项$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots)$来描写，它是粒子坐标的函数。我们在系统的哈密顿量中加进同一个函数后，粒子间的作用在量子力学中可表为①

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\hbar^2\sum_a\frac{\triangle_a}{m_a}+U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots). \tag{17.4}$$

第一项可以看作动能算符，第二项可以看作势能算符。特别是对外场中的一个单粒子而言，它的哈密顿量为

$$\hat{H}=\hat{\mathbf{p}}^2/2m+U(x, y, z)=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+U(x, y, z), \tag{17.5}$$

其中的$U(x, y, z)$就是该粒子在外场中的势能。

把(17.2)到(17.5)各式分别代入普遍公式(8.1)中，可以分别得到各相应系统的波动方程。在这里，我们写出外场中一个单粒子的波动方程：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\Psi+U(x, y, z)\Psi. \tag{17.6}$$

确定各定态的(10.2)式是以下形式：

$$\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi+[E-U(x, y, z)]\psi=0. \tag{17.7}$$

(17.6)和(17.7)式是由薛定谔于1926年得到的，称为**薛定谔方程**。

对一个自由粒子讲来，(17.7)具有以下的形式：

$$\frac{\hbar^2}{2m}\triangle\psi+E\psi=0. \tag{17.8}$$

当能量E等于任一正值时，上式具有在整个空间范围内都取有限值的解。对于定向运动的各态，这些解还是动量算符的本征

---

① 这种说法当然不是量子力学基本原理的逻辑推断，而可看作是来自实验的推演。

函数，具有$E=p^2/2m$. 这些定态的整个波函数（与时间有关的波函数）为

$$\Psi=\text{常数}\times e^{-(i/\hbar)Et+(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \tag{17.9}$$

每一个这样的函数（一个**平面波**）描述一个态，该态中的粒子具有确定的能量E和确定的动量$\mathbf{p}$. 这个波的角频率为$E/\hbar$，波矢为$\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$；相应的波长$2\pi\hbar/p$称为该粒子的**德布罗意波长**[①].

由此可见，一个自由运动粒子的能谱是连续的，从零一直延伸到$+\infty$. 其中的每一个本征值（$E=0$除外）都是简并的，并且简并度为无限大. 实际上，对应于每一个不等于零的E值，存在着无限多个(17.9)形式的本征函数，这些函数具有相同的动量绝对值，但有不同的$\mathbf{p}$动量方向.

我们来追究一下薛定谔方程如何过渡到经典力学的极限情形. 为简单计，只考虑外场中的一个单粒子. 把波函数的极限表式(6.1)，$\Psi=ae^{(i/\hbar)S}$，代入薛定谔方程(17.6)，求微商后，可得

$$a\frac{\partial S}{\partial t}-i\hbar\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{a}{2m}(\nabla S)^2-\frac{i\hbar}{2m}a\triangle S-\frac{i\hbar}{m}\nabla S\cdot\nabla a$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle a+Ua=0.$$

这个式子中含有纯虚项和纯实项（注意S和a都是实量）；令两者分别地等于零，得以下两个方程：

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U-\frac{\hbar^2}{2ma}\triangle a=0,$$

$$\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{a}{2m}\triangle S+\frac{1}{m}\nabla S\cdot\nabla a=0.$$

第一式中略去含有$\hbar^2$之项后，得

---

① 与一个粒子相关联的一个波的概念是由 L. 德布罗意于 1924 年首先提出的.

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\frac{1}{2m}(\nabla S)^2+U=0, \tag{17.10}$$

这个式子就是单粒子作用量 S 的经典哈密顿-雅可俾方程. 附带还可以看到, 当 $\hbar\to 0$ 时, 经典力学在计及各量的 $\hbar$ 一次幂(不只是零次幂)的限度内是成立的.

以上所得的第二个方程式乘以 $2a$ 后, 可以改写成下列形式:

$$\frac{\partial a^2}{\partial t}+\mathrm{div}\left(a^2\frac{\nabla S}{m}\right)=0. \tag{17.11}$$

这个式子具有一个明显的物理含义: a^2 为在空间某点找到粒子的几率密度($|\Psi|^2=a^2$); $\nabla S/m=\mathbf{p}/m$ 为粒子的经典速度 $\mathbf{v}$. 故(17.11)式就是连续方程式, 它表明几率密度按经典力学的规律"运动着", 并在每一点具有经典速度 $\mathbf{v}$.

例 题

试求伽利略变换下波函数的变换规律.

解. 先求一个自由运动粒子(平面波)波函数的变换规律. 由于任意函数 Ψ 可按平面波展开, 求得平面波的变换规律后, 就可求得任意波函数的变换规律.

在参考系 K 和 K' 中(K' 相对于 K 以速度 $\mathbf{V}$ 运动)的平面波为:

$$\Psi=常数\cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)},\quad \Psi'=常数\cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'-E't)}.$$

由于 $\mathbf{r}=\mathbf{r}'+\mathbf{V}t$, 两个参考系中, 粒子的动量和能量具有下列关系(见《力学》§8):

$$\mathbf{p}=\mathbf{p}'+m\mathbf{V},\quad E=E'+\mathbf{V}\cdot\mathbf{p}'+\frac{mV^2}{2}.$$

把上列 $\mathbf{r}, \mathbf{P}, E$ 诸表式代入 Ψ 中, 可得

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\Psi'(\mathbf{r}',t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}m\mathbf{V}\cdot\left(\mathbf{r}'+\frac{\mathbf{V}t}{2}\right)\right]$$

$$=\Psi'(\mathbf{r}-\mathbf{V}t,t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(m\mathbf{V}\cdot\mathbf{r}-\frac{1}{2}mV^2t\right)\right], \tag{1}$$

这个式子已不包含表征粒子自由运动的参量, 从而确立了所求的任意态的粒

子波函数的一般变换规律．对多粒子系统而言，(1)式中的指数幂包含对所有的粒子求和。

§18. 薛定谔方程的基本性质

薛定谔方程之解所应满足的条件，具有十分普遍的性质．首先，波函数在整个空间内必须是单值的和连续的．即使在势场 $U(x, y, z)$ 本身具有突变面的情形下，连续性的要求仍应满足．在这样的突变面上波函数及其导数都应保持连续．如果势能 U 超出某一界面时即呈无穷大，则在此界面上导数的连续性条件不再成立．一个粒子根本不可能穿入一个 $U=\infty$ 的空间区域内，也就是说在该区域各处必须有 $\psi=0$．ψ 的连续性意味着该区域界面上的 ψ 等于零；可是在这种情形下，ψ 的导数一般讲来是不连续的．

如果势能 $U(x, y, z)$ 到处有限，则波函数在整个空间内也应该到处有限．如果 $U(x, y, z)$ 在某一点趋向无穷大，但其趋势不超过 $1/r^s$(而 $s<2$)，则波函数的有限性条件仍能得到保持(可再参阅 §35)．

设 $U_{\min}$ 为 $U(x, y, z)$ 函数的最小值．由于单粒子哈密顿量等于动能算符($\hat{T}$)和势能算符两项之和，任一态中的能量平均值 $\bar{E}$ 应该等于 $\bar{T}+\bar{U}$．但因算符 $\hat{T}$(它相当于一个自由粒子的哈密顿量)的所有本征值均为正值；故其平均值 $\bar{T}\geqslant 0$．我们还记得明显的不等式 $\bar{U}>U_{\min}$，即有 $\bar{E}>U_{\min}$．由于这个不等式对任意态都成立，它对能量 E 的所有本征值讲来显然也是成立的：

$$E_n>U_{\min}. \tag{18.1}$$

我们来考虑运动于外场中的一个粒子，该场消失于无穷远处；可以按照通常的方式，定义 $U(x, y, z)$ 函数在无穷远处的值等于零．很容易看出，能量的负本征值将是分立谱，也就是说，在无穷远处等于零的场中，所有 $E<0$ 的态都是束缚态．这是因为，连续谱中

的定态都对应于无限运动，这些态中的粒子可以到达无穷远处(见§10)．在足够远处场已可忽略，该处的粒子运动可以看作自由运动；而自由运动的能量只能是正量．

能量的正本征值，反之，将构成连续谱①，并且对应于粒子的无限运动；因为$E>0$时，薛定谔方程(在以上所考虑的场中)一般讲来并不存在能使积分$\int|\psi|^2dV$收敛的解．

必须注意到这样一个事实，在量子力学中，有可能在$E<U$的空间区域内找到作有限运动的粒子；其几率$|\psi|^2$虽随粒子进入该区距离的增大而很快地趋于零，但在所有的有限距离内它并不完全等于零．这种情形和经典力学根本不同，经典力学中的粒子不可能进入$U>E$的区域内．这种不可能性是由于$E<U$时动能变成负值，亦即速度将成为虚数．在量子力学中，动能本征值仍为正值；但在这里不会引起矛盾，因为，如有某一测量过程把粒子定域于空间某一固定点，那么这一测量的结果将使该粒子的态发生改变，使得这个粒子根本不再具有任何确定的动能．

如果在整个空间内$U(x, y, z)>0$(同时在无穷远处有$U\to 0$)，则按不等式(18.1)我们有$E_n>0$．另一方面，由于$E>0$的能谱是连续的，由此得出结论，这种情形下根本不存在分立谱，也就是说粒子只能作无限运动．

假定U在某点(我们取作原点)按下列方式趋向$-\infty$：

$$U\approx-\alpha r^{-s}\quad(\alpha>0)\tag{18.2}$$

我们来考虑一个波函数，它在原点附近的某一(半径为r_0的)小区域内取有限值，在这个区域以外等于零．这种波包中粒子的坐标测不准值具有r_0的数量级；故动量的测不准值为$\sim\hbar/r_0$．该态中

① 应该声明，对某些特殊数学形状的$U(x, y, z)$函数而言(并不具有物理意义)，这个连续谱中可能要去掉一些分立的数值．

的动能平均值具有$\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$的数量级，而势能平均值为$\sim -\alpha/r_0^s$. 先假定 $s>2$, 则动能与势能平均值的和

$$\hbar^2/mr_0^2-\alpha/r_0^s$$

当 r_0 足够小时可取任意大的负值. 可是，当能量平均值能够取这样的数值时，就已意味着能量本身具有负的本征值，并且这种本征值具有任意大的绝对值. 在原点附近极小空间区域内运动的粒子，对应于$|E|$很大的那些能级. 它的"基态"则对应于处在原点的粒子，即"落"入 $r=0$ 点的粒子.

但如 $s<2$, 则能量本身不能等于任意大的负值. 从某一有限负值开始将呈分立谱. 粒子在这种情形下并不"落"入力心. 要指出的是，在经典力学中，粒子在任意的引力场(即 s 为任意正值的场)内原则上都有可能"落"入力心. $s=2$ 的情形将在§35 专门研究.

其次，我们来研究能谱的性质如何依赖于场在远处的行为，假定 $r\to\infty$ 时势能为负，并按(18.2)式的规律趋于零(现在该式中的 r 很大). 我们考虑一个波包，"充满"在半径为 r_0(r_0 很大)厚度为 $\Delta r\ll r_0$ 的球层内. 则动能的数量级为 $\hbar^2/m(\Delta r)^2$, 势能为 $-\alpha/r_0^s$. 我们增大 r_0, 同时使 Δr 的增大和 r_0 成正比. 如果$s<2$, 则 r_0 足够大时，$\hbar^2/m(\Delta r)^2-\alpha/r_0^s$ 变成负值. 因此就有负能量定态的出现. 这种定态中的粒子可以在远离原点处被找到，并具有不小的几率. 这就意味着，存在着绝对值为任意小的许多负能级(必须注意到，$U>E$ 的空间区域内波函数很快地衰减到零). 因此在这种情况下，分立谱中含有无穷多个能级，它们愈来愈密地挤向 $E=0$ 的能级.

如果场在无穷远处按 $-1/r^s$ 的方式消失，而 $s>2$, 那就不存在绝对值为任意小的负能级. 到绝对值不等于零的某一能级为止，分立谱就宣告终止，从而它的能级总数是有限的.

不含时间的定态薛定谔方程，以及所加的求解条件都是实的，

故其解 ψ 总能取成实函数①. 那些非简并能级的本征函数, 除了一个不重要的周相因子外, 都自动地等于实函数. 这是因为 ψ^* 和 ψ 既然满足同一方程, ψ^* 也应该是属于同一能量本征值的一个本征函数; 如果该本征值无简并, 则 ψ 和 ψ^* 必须基本相同, 也就是说它们只可能相差一个(模量为一的)常因子. 属于同一简并能级的那些波函数不一定都是实函数, 但对它们进行适当的线性组合后, 我们总可以得到一套实函数.

含时间的完备波函数 Ψ 则由系数中出现 i 的那种薛定谔方程确定. 这种方程当 t 换成 $-t$ 并加以复共轭后, 仍能保持原来的形式②. 因此我们总可以这样选取函数 Ψ, 使 Ψ 和 Ψ^* 只差一个时间符号.

如所周知, 经典力学方程对时间反演变换保持不变, 亦即时间反号后保持不变. 在量子力学中我们看到, 两种时间指向的对称性表现在, 把 t 换成 $-t$ 同时把 Ψ 换成 Ψ^* 后波动方程具有不变性. 但是应该记住, 这里的对称性只是针对方程而言的, 不是针对量子力学中具有基本意义的(我们已在§7中详述过)测量概念本身而言的.

§19. 流 密 度

经典力学中, 一个粒子的速度 $\mathbf{v}$ 和其动量的关系为 $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$, 我们预料, 在量子力学中, 相应算符之间类似的关系式也能成立. 这一点不难证明, 只要根据算符对时间微商的一般公式(9.2), 算出算符 $\hat{\mathbf{v}}=\hat{\dot{\mathbf{r}}}$:

$$\hat{\mathbf{v}}=(i/\hbar)(\hat{H}\mathbf{r}-\mathbf{r}\hat{H}).$$

---

① 这个论断对处于磁场中的系统讲来并不成立.

② 这里已经假定了势能 U 不显含时间: 该系统或则封闭或则处于(非磁场的)恒定外场中.

应用(17.5)式的 $\hat{H}$ 和(16.5)式，便得

$$\hat{\mathbf{v}}=\hat{\mathbf{p}}/m. \tag{19.1}$$

这个关系式，在速度与动量的本征值之间，以及这两个量在任一态中的平均值之间，显然都是成立的.

一个粒子的速度和动量一样，不能和它的坐标同时具有定值. 但是速度乘以无限短时间间隔 dt 后，等于 dt 时间内的粒子位移. 故速度与坐标不能同时存在的含义为：如果粒子在某一时刻处于空间某一固定点，那末，该粒子即使在无限接近的随后时刻也不再具有确定的位置.

设 $f(\mathbf{r})$ 为粒子径矢量的一个函数，我们来推导时间微商算符 $\hat{\dot{f}}$ 的一个有用表式. 注意 f 和 $U(\mathbf{r})$ 对易，我们有

$$\hat{\dot{f}}=(i/\hbar)(\hat{H}f-f\hat{H})=\frac{i}{2m\hbar}(\hat{\mathbf{p}}^2f-f\hat{\mathbf{p}}^2),$$

应用(16.4)我们可以写出

$$\hat{\mathbf{p}}^2f=\hat{\mathbf{p}}\cdot(f\hat{\mathbf{p}}-i\hbar\nabla f)$$

$$f\hat{\mathbf{p}}^2=(\hat{\mathbf{p}}f+i\hbar\nabla f)\cdot\hat{\mathbf{p}}$$

代入 $\hat{\dot{f}}$ 的表式中，即得欲求的表式：

$$\hat{\dot{f}}=\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}\cdot\nabla f+\nabla f\cdot\hat{\mathbf{p}}). \tag{19.2}$$

其次，我们来找加速度算符，得

$$\hat{\dot{\mathbf{v}}}=\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{\mathbf{v}}-\hat{\mathbf{v}}\hat{H})=\frac{i}{m\hbar}(\hat{H}\hat{\mathbf{p}}-\hat{\mathbf{p}}\hat{H})=\frac{i}{m\hbar}(U\hat{\mathbf{p}}-\hat{\mathbf{p}}U)$$

[$\hat{H}$ 中除 $U(\mathbf{r})$ 外所有各项都和 $\hat{\mathbf{p}}$ 对易]. 应用(16.4)式，我们得

$$m\hat{\dot{\mathbf{v}}}=-\nabla U. \tag{19.3}$$

这个算符方程和经典力学中的运动方程(牛顿方程)具有完全相同的形式.

$\int|\Psi|^2dV$ 对某一有限体积 V 进行积分，等于在该体积内发现

粒子的几率．现在来计算这种几率的时间微商．我们有

$$\frac{d}{dt}\int_V|\Psi|^2dV=\int_V\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}+\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)dV$$

$$=\frac{i}{\hbar}\int_V(\Psi\hat{H}^*\Psi^*-\Psi^*\hat{H}\Psi)dV.$$

用下式代入

$$\hat{H}=\hat{H}^*=-(\hbar^2/2m)\triangle+U(x,y,z),$$

并应用下列恒等式

$$\Psi\triangle\Psi^*-\Psi^*\triangle\Psi=\operatorname{div}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi),$$

可得

$$\frac{d}{dt}\int_V|\Psi|^2dV=-\int_V\operatorname{div}\mathbf{j}dV,$$

式中的 $\mathbf{j}$ 代表下列矢量①

$$\mathbf{j}=\frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^*-\Psi^*\nabla\Psi)=\frac{1}{2m}(\Psi\hat{\mathbf{p}}^*\Psi^*+\Psi^*\hat{\mathbf{p}}\Psi)\quad(19.4)$$

对 div $\mathbf{j}$ 的积分可按高斯定理变换成为对封闭面 S(体积 V 的表面)的面积分：

$$\frac{d}{dt}\int_V|\Psi|^2dV=-\oint_S\mathbf{j}\cdot d\mathbf{f}.\qquad(19.5)$$

由上式可知 $\mathbf{j}$ 矢量可称为**几率流密度矢量**，或简称为**流密度**．这个矢量的面积分等于单位时间内粒子穿过该面积的几率．矢量 $\mathbf{j}$ 以及几率密度 $|\Psi|^2$ 满足下列方程式：

$$\partial|\Psi|^2/\partial t+\operatorname{div}\mathbf{j}=0,\qquad(19.6)$$

这个方程和经典连续性方程相类似．

自由运动的波函数［(17.9)式的平面波］可以这样来归一化，

---

① 如把 Ψ 写成 $|\Psi|e^{i\alpha}$，则

$$\mathbf{j}=\frac{\hbar}{m}|\Psi|^2\nabla\alpha\qquad(19.4a)$$

使它所描述的粒子流具有单位流密度(每单位时间平均有一个粒子流过一单位截面). 这样的波函数为

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{v}}e^{-(i/\hbar)(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}, \tag{19.7}$$

其中 v 为粒子速度，因为把上式代入(19.4)得 $\mathbf{j}=\mathbf{p}/mv$，这是沿运动方向的单位矢量.

值得指出的是，如何从薛定谔方程出发直接证明不同能级的状态波函数的相互正交性. 设 ψ_m 和 ψ_n 为这样两个函数，分别满足以下方程:

$$-(\hbar^2/2m)\triangle\psi_m+U\psi_m=E_m\psi_m,$$

$$-(\hbar^2/2m)\triangle\psi_n^*+U\psi_n^*=E_n\psi_n^*.$$

第一式乘以 ψ_n^*，第二式乘以 ψ_m 后，相减，得

$$(E_m-E_n)\psi_m\psi_n^*=(\hbar^2/2m)(\psi_m\triangle\psi_n^*-\psi_n^*\triangle\psi_m)$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m}\operatorname{div}(\psi_m\nabla\psi_n^*-\psi_n^*\nabla\psi_m).$$

上式两边如果对整个空间积分，式右用高斯定理变成面积分后等于零，我们就得

$$(E_m-E_n)\int\psi_m\psi_n^*dV=0,$$

因已假定 $E_m\neq E_n$，故得欲求的正交关系式

$$\int\psi_m\psi_n^*dV=0.$$

§20. 变分原理

一般形式的薛定谔方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 可从下列变分原理

$$\delta\int\psi^*(\hat{H}-E)\psi dq=0 \tag{20.1}$$

获得. 由于 ψ 是复函数，ψ^* 和 ψ 可以独立变分. 对 ψ^* 变分，得

$$\int \delta\psi^*(\hat{H}-E)\psi dq=0,$$

由于 $\delta\psi^*$ 是任意的，结果就得欲求的方程式 $\hat{H}\psi=E\psi$. 对 ψ 变分并不能得出新的结果. 因为，对 ψ 变分，并用 $\hat{H}$ 算符的厄密性，得

$$\int \psi^*(\hat{H}-E)\delta\psi dq=\int \delta\psi(\hat{H}^*-E)\psi^* dq=0,$$

由此求得复共轭方程 $\hat{H}^*\psi^*=E\psi^*$.

(20.1)式的变分原理要求该积分采取无条件极值. 这个原理也可以用另一种方式表述，只要把 E 看作此问题中的拉格朗日乘子，并让下式采取有条件极值，即

$$\delta\int \psi^*\hat{H}\psi dq=0, \tag{20.2}$$

其附加条件为

$$\int \psi\psi^* dq=1. \tag{20.3}$$

积分(20.2)式[具有附加条件(20.3)]的最小值就是能量的第一个本征值，即基态能量值 E_0. 给出该极小值的 ψ 函数就是基态波函数 $\psi_0$①. 其它的定态波函数 $\psi_n(n>0)$ 只对应于该积分的一个极值，但不是该积分的真实极小值.

根据积分式(20.2)为极小值的条件，要想求得仅次于基态的能量值 E_1 及其波函数 ψ_1，我们必须局限于选择这样的 ψ 函数，它不但满足(20.3)式的归一化条件，而且要满足与基态波函数 ψ_0 的正交条件：$\int \psi\psi_0 dV=0$. 一般讲来，如果前面 n 个态(按能量递增的次序编号)的波函数 $\psi_0, \psi_1, \cdots, \psi_{n-1}$ 为已知，下一个态的波函数除了使积分(20.2)等于一个极小值外，尚有下列附加条件：

---

① 本节以下各段中我们假定 ψ 波函数为实函数；它们总能选成实函数(如果没有磁场的话).

$$\int \psi^2 dq = 1, \int \psi \psi_m dq = 0, \quad (m = 0, 1, 2, \cdots, n-1). \quad (20.4)$$

在这里我们给出若干普遍定理，这些定理都可以用变分原理加以证明①。

基态波函数 ψ_0 对任意有限坐标值而言不会等于零②（或称无节点）。换句话说，ψ_0 在整个空间内具有相同的符号。由于这一点，与 ψ_0 正交的其它定态波函数 $\psi_n(n>0)$，必然具有节点（如果 ψ_n 也有恒定的符号，则积分 $\int \psi_0 \psi_n dq$ 不会等于零）。

其次，从 ψ_0 无节点这个事实出发，可以证明基态能级不会有简并。如果不是这样，令 ψ_0 和 ψ_0' 为对应于 E_0 能级的两个不同本征函数，则任一线性组合 $c\psi_0+c'\psi_0'$ 仍是 E_0 的一个本征函数；但是适当选择 c，c' 常数，可使该函数在空中任一指定点等于零，这就是说，得到一个有节点的本征函数。

如果运动局限于一个有限的空间区域内，则在该区的界面上一定有 $\psi=0$（见§18）。用变分原理求其能级时，应该根据这个边界条件去求积分（20.2）的极小值。在这种情况下，基态波函数无节点的定理的含义是 ψ_0 在该区内处处不等于零。

要注意的是，当运动区域的尺度逐渐增大时，所有的 E_m 能级都随之减小；这是因为运动区域扩大时，使积分为极小值的那些波函数的定义域也随之扩大，其结果只能使积分的极小值减小。

多粒子系统分立谱能级的下列表式

① 关于本征函数零点定理（可见下节）的证明，可参考：M.A. 拉弗林契叶夫等著《变分学教程》，高等教育出版社，1955年版，第九章；R. 柯朗，D. 希伯尔特著《数学物理方法》，第一卷，科学出版社，1958年版，第六章。

② 这个定理（及其导出的推论），对同类粒子系统的波函数讲来，一般并不成立（参考§63末段）。

$$\int\psi\hat{H}\psi dq=\int\left[-\sum_a\frac{\hbar^2}{2m_a}\psi\triangle_a\psi+U\psi^2\right]dq,$$

可以化成另一种更便于实用的形式．被积式第一项中的下列表式可以写成

$$\psi\triangle_a\psi=\mathrm{div}_a(\psi\nabla_a\psi)-(\nabla_a\psi)^2.$$

$\mathrm{div}_a(\psi\nabla_a\psi)$对整个空间积分，可以化成一个无限大封闭面上的面积分，由于分立谱的状态波函数在无限远处足够快地趋于零，这个积分就等于零．故

$$\int\psi\hat{H}\psi dq=\int\left[\sum_a\frac{\hbar^2}{2m_a}(\nabla_a\psi)^2+U\psi^2\right]dq. \qquad (20.5)$$

§21．一维运动的一般性质

一个粒子的势能如果只依赖于一个坐标(x)，则波函数可以表为一个 y 和 z 的函数与一个只含 x 的函数的乘积．前一个函数，由自由运动的薛定谔方程所确定，后一个函数，则满足以下的一维薛定谔方程：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]\psi=0. \qquad (21.1)$$

这样的一维方程显然可以在势能为$U(x, y, z)=U_1(x)+U_2(y)+U_3(z)$ 的问题中得到，该问题中的势能可以分解成为若干个只依赖于单个坐标的函数之和．我们将在§22—24 中讨论这一类"一维运动"的许多实例，在本节中，我们要事先阐明这类运动的若干普遍性质．

首先要证明的是，一维问题中所有的分立谱能级均无简并．为了证明这一点，暂时假定以上的说法不成立，并令 ψ_1 和 ψ_2 为属于同一能量值的两个不同本征函数．由于它们都满足(21.1)式．我们有

$$\psi_1''/\psi_1=\frac{2m}{\hbar^2}(U-E)=\psi_2''/\psi_2$$

或 $\psi_1''\psi_2-\psi_2''\psi_1=0$(撇号代表对 x 微商). 此式积分得

$$\psi_1'\psi_2-\psi_1\psi_2'=\text{常数}. \tag{21.2}$$

由于在无穷远处 $\psi_1=\psi_2=0$, 上式中的常数必须等于零, 即

$$\psi_1'\psi_2-\psi_1\psi_2'=0$$

或 $\psi_1'/\psi_1=\psi_2'/\psi_2$. 再积分一次可得 $\psi_1=\text{常数}\times\psi_2$, 这就是说这两个函数基本上相同.

对分立谱的波函数 $\psi_n(x)$而言存在着下列定理①(称为**振荡定理**): 属于第 $(n+1)$ 个能级 E_n(按本征值的递增次序编号)的本征函数$\psi_n(x)$共有n次等于零(对 x 的所有有限值② 而言).

假定 $x\to\pm\infty$ 时 $U(x)$函数趋向有限值(但U不一定是单调函数). 我们令极限值 $U(+\infty)$为能量的零点[即令 $U(+\infty)=0$], 并把 $U(-\infty)$写作 U_0, 假定 $U_0>0$. 分立谱的能量值应该介于这样的值域中, 使得具有这些能量值的粒子不能运动到无限远处; 根据这一点, 该能量必须同时小于 $U(\pm\infty)$这两个极限值, 也就是说必须是负值:

$$E<0, \tag{21.3}$$

当然, 在任何情形下, 还必须有 $E>U_{\min}$, 也就是说, $U(x)$函数至少要有一个极小值 $U_{\min}<0$.

现在来考虑小于 U_0 的正能量值域:

$$0<E<U_0. \tag{21.4}$$

这个值域内的能谱将是连续的, 粒子在相应的定态中作无限运动, 向着 $x=+\infty$ 的方向行进. 很易看出, 这一段能谱中没有一个能

---

① 见 §20 中第二个附注所列的参考书. ——译者注

② 如果粒子只能处于 x 轴的某一有限区间内, 我们应该在该区间内考虑 $\psi_n(x)$ 的这些零点.

级是简并的。要证明这一点，只要注意当函数 ψ_1 和 ψ_2 只在一个无穷远点等于零时（目前情形下它们在 $x\to-\infty$ 时趋于零）前面(对分立谱)给出的证明仍然有效就足够了.

当 x 等于足够大的正值时，我们可以略去薛定谔方程(21.1)中的 $U(x)$:

$$\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0.$$

这个方程式具有平面驻波形式的实函数解:

$$\psi=a\cos(kx+\delta), \tag{21.5}$$

其中的 a 和 δ 都是常数，而 $k=p/\hbar=\sqrt{2mE}/\hbar$ 称为波数. 这个式子确定了 (21.4) 式所示的连续谱值域中非简并能级（当 $x\to+\infty$ 时)的波函数渐近式. 当 x 等于足够大的负值时，薛定谔方程成为

$$\psi''-\frac{2m}{\hbar^2}(U_0-E)\psi=0.$$

$x\to-\infty$ 时不等于无限大的解为

$$\psi=be^{\kappa x}, \text{其中}\ \kappa=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)}. \tag{21.6}$$

这就是波函数当 $x\to-\infty$ 时的渐近式. 由此可见，在 $E<U$ 的区域内，波函数按指数规律递减.

最后，当

$$E>U_0 \tag{21.7}$$

时能谱为连续，并且正负两个方向都是无限运动. 在这一段能谱中，所有的能级都是双重简并的。这是因为相应的波函数由(21.1)式的二阶方程所确定，这个方程式的两个独立解都能满足无穷远处的那些必要条件(例如在上段所述的情形下，其中的一个解由于 $x\to-\infty$ 时变成无穷大而被抛弃). $x\to+\infty$ 时波函数的渐近式为

$$\psi=a_1e^{ikx}+a_2e^{-ikx}, \tag{21.8}$$

$x\to-\infty$ 时也有类似的渐近式. 式中的 e^{ikx} 项对应于向右运动的粒子, e^{-ikx} 对应于向左运动的粒子.

我们假定 $U(x)$ 是一个偶函数[即 $U(-x)=U(x)$]. 此时坐标反号后薛定谔方程式(21.1)保持不变. 由此可知, 如果 $\psi(x)$ 是该方程的一个解, 则 $\psi(-x)$ 也是该方程的一个解, 并且和 $\psi(x)$ 只差一个常数因子: $\psi(-x)=c\psi(x)$. 再把 x 反号一次, 可得 $\psi(x)==c^2\psi(x)$, 故 $c=\pm1$. 因此, 对于具有对称形式(对 $x=0$ 点对称)的势能讲来, 定态波函数只能是偶函数[$\psi(-x)=\psi(x)$]或奇函数[$\psi(-x)=-\psi(x)$]①. 特别是, 它的基态波函数一定是偶函数: 因为这个函数必须无节点, 但奇函数在 $x=0$ 点总是等于零 [$\psi(0)==-\psi(0)=0$].

一维运动的(连续谱中的)波函数的归一化问题, 有一个简单办法, 可以从 $|x|$ 值很大时的波函数渐近式出发, 直接求出它的归一化系数.

考虑沿单方向 ($x\to+\infty$ 方向)作无限运动的波函数. 这个波函数的归一化积分式当 $x\to\infty$ 时是发散的 ($x\to-\infty$ 时波函数指数式衰减, 使得积分很快地收敛). 因此, 在求归一化常数的时候, 我们可以把 ψ 改成它(在 x 为很大正值时)的渐近值, 然后再进行积分, 积分的下限可取 x 的任一有限值, 譬如说取 $x=0$; 这种做法, 相当于在无限大值中略去了一个有限值. 我们来证明, 当波函数按下式条件加以归一化后(式中的 p 为粒子在无穷远处的动量),

$$\int\psi_p^*\psi_{p'}dx=\delta\left(\frac{p-p'}{2\pi\hbar}\right)=2\pi\hbar\delta(p-p'), \qquad (21.9)$$

---

① 这个讨论中, 已经假定这个定态是没有简并的. 这就是说, 沿两个方向的运动都不是无限运动. 要不然, 当 x 反号时, 属于所考虑能级的两个定态波函数可以相互变换. 在这种情形下, 定态波函数虽然不一定都是偶函数或奇函数, 但对它们进行适当的线性组合后, 总是可以组合成为偶函数或奇函数.

它的渐近式必呈(21.5)形式，并且其中的 $a=2$：

$$\psi_p\approx 2\cos(kx+\delta)=e^{i(kx+\delta)}+e^{-i(kx+\delta)}. \tag{21.10}$$

把(21.10)式代入归一化积分式 $\int\psi_p^*\psi_{p'}dx$ 中，我们不去验证这两个函数的正交性，只要假定式中的 p 和 p' 十分接近；因而可令 $\delta=\delta'$ (一般讲来 δ 是 p 的函数)．其次，在被积式中，我们只保留 $p=p'$ 时积分为发散的项；换句话说，我们把含有 $e^{\pm i(k+k')x}$ 因子的项略去不计．因此可得

$$\int\psi_p^*\psi_p{}'dx=\int_0^\infty e^{i(k'-k)x}dx+\int_0^\infty e^{-i(k'-k)x}dx=\int_{-\infty}^\infty e^{i(k'-k)x}dx.$$

按(15.7)式，上式与(21.9)式相同．

根据(5.14)式，ψ_p 乘以下列因子后即变成对能量的 δ 函数归一化：

$$\left(\frac{d(p/2\pi\hbar)}{dE}\right)^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}},$$

式中 v 是粒子在无穷远处的速度．所以

$$\psi_E=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}\psi_p$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}}(e^{i(kx+\delta)}+e^{-i(kx+\delta)}), \tag{21.11}$$

上式驻波中每个行波的流密度为 $1/2\pi\hbar$．我们就得到以下的规则：对单方向作无限运动的波函数而言，要归一化成能量的 δ 函数，可以先把该波函数的渐近表式写成两个向相反方向行进的平面波之和，然后选择归一化常数，使得向原点(或离开原点)运动的那个平面波具有几率流密度 $1/2\pi\hbar$．

同理，对于左右方向都能运动到无限远处的波函数而言，也可以得到一个类似的归一化法则．如果对从 $x=-\infty$ 处运动到原点以及从 $x=-\infty$ 处运动到原点的两个平面波讲来，它们的几率流

密度之和等于 $1/2\pi\hbar$，那末这个波函数就是已按能量的 δ 函数归一化的波函数.

§22. 势 阱

作为一维运动的一个简单例子，我们来考虑方势阱中的运动，也就是在图 1 所示的 $U(x)$ 势场中的运动：$0<x<a$ 时有 $U(x)=0$，$x<0$ 和 $x>a$ 时有 $U(x)=U_0$. 显然，$E<U_0$ 时能谱是分立的. 而当 $E>U_0$ 时，我们有一个能级为双重简并的连续谱.

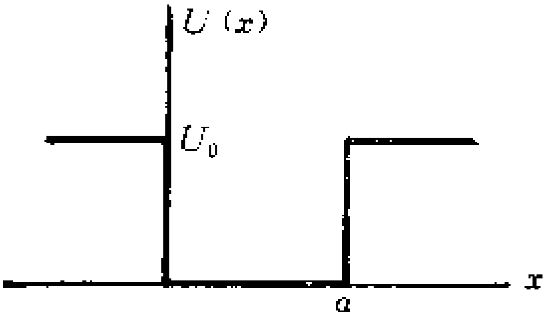


图 1

在 $0<x<a$ 区域内，薛定谔方程为

$$\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0 \quad (22.1)$$

（撇号代表对 x 微商），势阱以外的区域内有

$$\psi''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U_0)\psi=0. \quad (22.2)$$

在 $x=0$ 和 $x=a$ 点处，以上两式之解及其导数均须连续，而(22.2)式之解当 $x=\pm\infty$ 时必须保持有限（对 $E<U_0$ 的分立谱而言，它必须等于零）.

对 $E<U_0$ 而言，(22.2)式在无穷远处为零的解为

$$\psi=\text{常数}\times e^{\mp\kappa x},\ \text{其中}\ \kappa=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-E)} \quad (22.3)$$

（指数上的－号和＋号是分别对 $x>a$ 和 $x<0$ 两个区域而言的）. $E<U(x)$ 区域内发现粒子的几率 $|\psi|^2$ 作指数式递减. 势阱边上的 ψ 和 ψ' 的连续性条件，为方便计，可用 ψ 及其对数导数 ψ'/ψ 的连续性条件来代替. 计算(22.3)式，可得下列形式的边界条件：

$$\psi'/\psi=\mp\kappa. \quad (22.4)$$

我们不在这里讨论势阱深度 U_0 为任意值时的能级问题（见例题

2)，下面只对无限高势壁($U_0\to\infty$)这一极限情形作出详细分析.

当 $U_0=\infty$ 时，§18 中已经指出，粒子只能在 $x=0$ 和 $x=a$ 两点之间运动，这两个端点处的边界条件为

$$\psi=0. \tag{22.5}$$

[很易证明上式也可以由一般条件(22.4)式得出．因为 $U_0\to\infty$ 时同时有 $\kappa\to\infty$，从而有 $\psi'/\psi\to\infty$；由于 ψ' 不能等于无限大，故 $\psi=0$]．势阱之内的(22.1)式具有以下形状的解：

$$\psi=c\sin(kx+\delta), \text{其中 } k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{22.6}$$

由 $x=0$ 时 $\psi=0$ 的条件，得 $\delta=0$，再按同一条件，在 $x=a$ 处给出 $\sin ka=0$，故 $ka=n\pi$（n 为一正整数①，从 1 开始）或

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2,\quad n=1,2,3,\cdots \tag{22.7}$$

这个式子确定了势阱中一个粒子的各种能级．归一化的定态波函数为

$$\psi_n=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\pi nx/a). \tag{22.8}$$

根据以上的结果我们可以直接写出一个粒子在直角“势箱”中的各种能级，该粒子在这个“势箱”中作三维运动．其势能当 $0<x<a$, $0<y<b$, $0<z<c$ 时为 $U=0$，在这个区域以外为 $U=\infty$．实际上，这种能级等于下列和数：

$$E_{n_1n_2n_3}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right),\ (n_1,n_2,n_3=1,2,3,\cdots), \tag{22.9}$$

相应的波函数等于下列乘积：

$$\psi_{n_1n_2n_3}=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{\pi n_1}{a}x\cdot\sin\frac{\pi n_2}{b}y\cdot\sin\frac{\pi n_3}{c}z. \tag{22.10}$$

---

① $n=0$ 时将有 ψ 恒等于零。

由(22.7)或(22.9)式可知，基态能量 E_0 的数量级约为 $\hbar^2/ml^2$，l 为粒子运动区域的线性尺度. 这个结果和测不准关系式相一致：当坐标测不准量约为 l 时，动量的测不准量因而动量本身的数量级约为 $\hbar/l$；相应的能量均为 $\frac{1}{m}(\hbar/l)^2$.

例　　题

1. 在无限深的方势阱中，求基态粒子的各种动量值的几率分布.

解. (22.8)式的 ψ_1 函数对动量本征函数展开后的展开系数 $a(p)$ 为

$$a(p)=\int\psi_p^*\psi_1 dx=\sqrt{\frac{2}{a}}\int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)e^{-(i/\hbar)px}dx.$$

积出上式后，再求其模量平方，即得下列几率分布：

$$|a(p)|^2\frac{dp}{2\pi\hbar}=\frac{4\pi\hbar^3 a}{(p^2a^2-\pi^2\hbar^2)^2}\cos^2\frac{pa}{2\hbar}dp$$

2. 求图2中势阱的能级.

解. 我们考虑 $E<U_1$ 的分立谱. $x<0$ 区域内的波函数为

$\psi=c_1e^{\kappa_1 x}$，其中 $\kappa_1=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_1-E)}$.

$x>a$ 区域内有

$\psi=c_2e^{-\kappa_2 x}$，其中 $\kappa_2=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_2-E)}$.

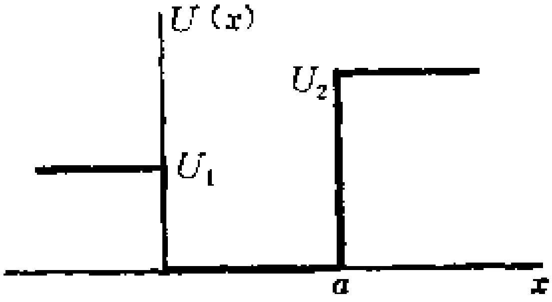


图 2

势阱内($0<x<a$)的 ψ 可取下列形式：

$$\psi=c\sin(kx+\delta),\quad 其中\ k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

根据势阱边上 ψ'/ψ 的连续性条件，得

$$k\operatorname{ctg}\delta=\kappa_1=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}U_1-k^2},\quad k\operatorname{ctg}(ak+\delta)=-\kappa_2=-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}U_2-k^2},$$

或

$$\sin\delta=\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}},\quad \sin(ka+\delta)=-\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}}.$$

消去 δ 后，得下列超越方程：

$$ka=n\pi-\arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_1}}-\arcsin\frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_2}}\tag{1}$$

(其中 $n=1, 2, 3, \cdots$, 反正弦函数所取之值介于 0 到 $\frac{1}{2}\pi$ 之间)，上式之根确定了能级 $E=k^2\hbar^2/2m$. 对每一个 n 一般讲来只有一个根；n 值按能级的递增次序编号.

由于反正弦函数的宗量不能超过 1, k 值显然只能介于 0 到 $\sqrt{2mU_1}/\hbar$ 之间. (1)式的左边随 k 单调地增大，该式的右边却随 k 单调地减小. 因此(1)式有根的必要条件为 $k=\sqrt{2mU_1}/\hbar$ 时，式右应该小于式左. 特别是，由 $n=1$ 所得的下列不等式

$$a\frac{\sqrt{2mU_1}}{\hbar}\geqslant\frac{\pi}{2}-\arcsin\sqrt{\frac{U_1}{U_2}},\tag{2}$$

给出了阱中至少存在一个能级的条件. 由此可见，给定了不相等的 U_1 和 U_2 后，总可以找到一个很窄的阱宽 a，使得该阱中不能存在分立能级. 对 $U_1=U_2$ 而言，条件(2)总能得到满足.

$U_1=U_2\equiv U_0$(一个对称势阱)时，(1)式可化成

$$\arcsin\frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}=\frac{1}{2}(n\pi-ka).\tag{3}$$

引进变量 $\xi=\frac{1}{2}ka$，当 n 为奇数时，得下列方程：

$$\cos\xi=\pm\gamma\xi,\quad 其中\ \gamma=\frac{\hbar}{a}\sqrt{\frac{2}{mU_0}},\tag{4}$$

上式应取 $\operatorname{tg}\xi>0$ 的根. 当 n 为偶数时，可得

$$\sin\xi=\pm\gamma\xi\tag{5}$$

我们应取 $\operatorname{tg}\xi<0$ 的根. 这两个方程式的根确定了 $E=2\xi^2\hbar^2/ma^2$ 能级，$\gamma\neq 0$ 时能级的总数为有限.

特别是对于 $U_0\ll\hbar^2/ma^2$ 的浅势阱，我们有 $\gamma\gg1$，(5)式根本无解. (4)式有一个根(式右取十号)，等于 $\xi\approx\frac{1}{\gamma}\left(1-\frac{1}{2\gamma^2}\right)$. 因此，阱中只包含有一个能级

$$E_0\approx U_0-\frac{ma^2}{2\hbar^2}U_0^2,$$

处于阱"面"附近.

3. 粒子在一直角"势箱"中运动，求箱壁所受的压强.

解. 作用于垂直于 x 轴的箱壁上的力，等于 $-\partial H/\partial a$（粒子的哈密顿函数对沿 x 轴的箱长的微商）的平均值；此力除以该壁面积 bc 后即得压强. 根据(11.16)式，欲求的平均值可从(22.9)式能量本征值的微商得到. 结果压强为

$$p^{(x)}=\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^3bc}n_1^2.$$

§23. 线性振子

我们来考虑一个作一维小振动的粒子（称为一个**线性振子**）. 该粒子的势能为 $m\omega^2x^2/2$，其中的 ω 为经典力学中的固有振动(圆)频率. 该振子的哈密顿量因而是

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2}. \tag{23.1}$$

由于 $x\to\pm\infty$ 时势能为无穷大，该粒子只能作有限运动，其能谱完全是分立的.

我们试用矩阵方法① 求解该振子的能级. 我们从(19.3)形式的“运动方程”出发；在目前情形下，由该式得

$$\hat{\ddot{x}}+\omega^2x=0. \tag{23.2}$$

此式的矩阵形式为

$$(\ddot{x})_{mn}+\omega^2x_{mn}=0.$$

根据(11.8)式，加速度的矩阵元 $(\ddot{x})_{mn}=i\omega_{mn}(\dot{x})_{mn}=-\omega_{mn}^2x_{mn}$. 因此，得

$$(\omega_{mn}^2-\omega^2)x_{mn}=0.$$

由此可见，矩阵元 x_{mn} 除了 $\omega_{mn}=\pm\omega$ 的外显然都等于零. 我们把所有的定态加以编号，使得 $n\to n\mp1$ 的跃迁频率为 $\pm\omega$，即 $\omega_{n,n\mp1}=\pm\omega$. 此时不等于零的矩阵元只有 $x_{n,n\pm1}$.

现在假定所有的波函数 ψ_n 都取实函数. 由于 x 为实量，从而

① 这是在薛定谔波动方程未发现前由海森伯于1925年所作的.

所有的矩阵元 x_{mn} 都是实数．厄密条件(11.10)式表明，这样的 x_{mn} 矩阵是一个对称矩阵：即满足 $x_{mn}=x_{nm}$．

为了算出不等于零的矩阵元，我们利用下列对易法则：

$$\hat{\dot{x}}\hat{x}-\hat{x}\hat{\dot{x}}=-i\frac{\hbar}{m},$$

把它写成矩阵形式：

$$(\dot{x}x)_{mn}-(x\dot{x})_{mn}=-\frac{i\hbar}{m}\delta_{mn}.$$

利用矩阵乘法法则(11.12)，当 $m=n$ 时，上式为

$$i\sum_l(\omega_{nl}x_{nl}x_{ln}-x_{nl}\omega_{ln}x_{ln})=2i\sum_l\omega_{nl}x_{nl}^2=-i\frac{\hbar}{m}.$$

这个求和式中，只有 $l=n\pm1$ 的项不等于零，故得

$$(x_{n+1,n})^2-(x_{n,n-1})^2=\frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{23.3}$$

上式表明，$(x_{n+1,n})^2$ 诸量组成一个算术级数，因为它们只能是正的，这组量没有上限但有下限．由于我们只编定了各态的相对位置，还没有确定编号 n 的绝对值，我们可以任选一个 n 值对应于振子的第一态(基态)．现在取这个 n 值等于零．因此 $x_{0,-1}$ 现在必须看作恒等于零，依次应用 $n=0,1,\cdots$ 的(23.3)式，可导出下列结果：

$$(x_{n,n-1})^2=\frac{n\hbar}{2m\omega}.$$

因此最后得下列不等于零的坐标矩阵元①：

$$x_{n,n-1}=x_{n-1,n}=\sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \tag{23.4}$$

① 我们选择未确定的周相 α_n(见 § 11 第二个附注)，使得(23.4)式的所有矩阵元在平方根前均取正号．这样的选择总是可能的，因为这个矩阵中只有相邻两态间的跃迁矩阵元才不等于零．

算符 $\hat{H}$ 的矩阵是对角的，并且矩阵元 H_{nn} 就是欲求的振子能量本征值 E_n. 它的计算方法如下：

$$
\begin{aligned}
H_{nn}=E_n&=\frac{m}{2}[(\dot{x}^2)_{nn}+\omega^2(x^2)_{nn}]\\
&=\frac{m}{2}\left[\sum_l i\omega_{nl}x_{nl}i\omega_{ln}x_{ln}+\omega^2\sum_l x_{nl}x_{ln}\right]\\
&=\frac{m}{2}\sum_l(\omega^2+\omega_{nl}^2)x_{ln}^2.
\end{aligned}
$$

对 l 求和时，只有 $l=n\pm1$ 的两项不等于零；用(23.4)式代入，得

$$
E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{23.5}
$$

由此可见，振子的各个能级是以等间隔 $\hbar\omega$ 依次排列的. 基态 $(n=0)$ 能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$；注意，它并不等于零.

(23.5)的结果也可以从振子的薛定谔方程中直接解出来. 这个方程的形式为

$$
\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{m}{2}\omega^2x^2\right)\psi=0. \tag{23.6}
$$

为方便计，最好将坐标变量 x 换成以下所示的无量纲变量 ξ:

$$
\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x. \tag{23.7}
$$

则方程式成为

$$
\psi''+[(2E/\hbar\omega)-\xi^2]\psi=0. \tag{23.8}
$$

式中的撇号现在代表对 ξ 求微商.

当 ξ 很大时，$2E/\hbar\omega$ 和 ξ^2 相比可以略去不计；方程式 $\psi''=\xi^2\psi$ 具有渐近积分 $\psi=e^{\pm\frac{1}{2}\xi^2}$ (对这个函数求微商后，略去数量级较小的项，可得 $\psi''=\xi^2\psi$). 由于 $\xi\to\pm\infty$ 时波函数 ψ 必须保持有限，指数上的符号只能取负号. 因此，我们自然用下式代入(23.8)式：

$$\psi = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}\chi(\xi). \tag{23.9}$$

结果得函数 $\chi(\xi)$的一个方程式

$$\chi'' - 2\xi\chi' + 2n\chi = 0 \tag{23.10}$$

$\left[\text{式中的 } 2n = (2E/\hbar\omega) - 1\text{；我们已知 } E > 0\text{，故有 } n > -\frac{1}{2}\right]$，式中的函数 χ 对 ξ 的所有有限值而言必须保持有限，且当$\xi \to \pm\infty$时，不能比 ξ 的任一有限次幂更快地趋向无穷大（以便使函数 ψ 能趋于零）。

只有当 n 等于正整数（及零）时，(23.10)式才能有这样的解（见数学附录 § a）；它所给出的能量本征值就是我们早已知道的(23.5)式。(23.10)式中，当 n 等于各种正整数值时，它的相应解为 $\chi =$ 常数 $\times H_n(\xi)$，其中的 $H_n(\xi)$称为**厄密多项式**，它们是 ξ 的 n 次多项式，其定义为

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} d^n(e^{-\xi^2})/d\xi^n. \tag{23.11}$$

求出 ψ_n 中的常数，使 ψ_n 满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(x)dx = 1,$$

结果得[见附录(a.7)式]

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \tag{23.12}$$

故基态波函数为

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}. \tag{23.13}$$

理所当然，这个函数对有限的 x 值而言并无零点。

计算积分式$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n\psi_m\xi d\xi$，可给出坐标的矩阵元；其结果当然也和(23.4)式给出的值相同。

最后，我们来看一下如何用矩阵方法求出 ψ_n 波函数．我们注意到，$\hat{\dot{x}} \pm i\omega \hat{x}$ 算符的矩阵中不等于零的矩阵元只有

$$(\dot{x}-i\omega x)_{n-1,n}=-(\dot{x}+i\omega x)_{n,n-1}=-i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}. \quad (23.14)$$

应用(11.11)的普遍公式，并且考虑到 $\psi_{-1}\equiv 0$，可得下列结论：

$$(\hat{\dot{x}}-i\omega x)\psi_0=0.$$

把 $\hat{\dot{x}}=-i\frac{\hbar}{m}\frac{d}{dx}$ 代入上式后得到以下方程式：

$$d\psi_0/dx=-\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0,$$

这式的归一化解就是(23.13)式．并由于

$$(\hat{\dot{x}}+i\omega x)\psi_{n-1}=(\dot{x}+i\omega x)_{n,n-1}\psi_n=i\sqrt{\frac{2\omega\hbar n}{m}}\psi_n,$$

我们得循环式

$$\psi_n=\sqrt{\frac{m}{2\omega\hbar n}}\left(-\frac{\hbar}{m}\frac{d}{dx}+\omega x\right)\psi_{n-1}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{(2n)}}\left(-\frac{d}{d\xi}+\xi\right)\psi_{n-1}=-\frac{1}{\sqrt{(2n)}}e^{\frac{1}{2}\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(e^{-\frac{1}{2}\xi^2}\psi_{n-1}\right),$$

上式对(23.13)式的 ψ_0 函数连用 n 次，即得(23.12)式中的归一化波函数 ψ_n.

例　　题

1．试求振子的各种动量值的几率分布．

解．在振子情形下，不采用把定态波函数展成动量本征函数组的方法，而直接从动量表象中的薛定谔方程出发比较来得简单．把(15.12)式的坐标算符 $\hat{x}=i\hbar(d/dp)$ 代入(23.1)式，可得"p 表象"中的哈密顿量：

$$\hat{H}=\frac{p^2}{2m}-\frac{m\omega^2\hbar^2}{2}\frac{d^2}{dp^2}$$

p 表象中的波函数 $a(p)$ 所满足的薛定谔方程 $\hat{H}a(p)=Ea(p)$ 为

$$\frac{d^2a(p)}{dp^2}+\frac{2}{m\omega^2\hbar^2}\left(E-\frac{p^2}{2m}\right)a(p)=0.$$

这个方程正好和(23.6)式具有相同的形式，故其解可以参照(23.12)式立即写出来，由此得出欲求的几率分布为

$$|a_n(p)|^2\frac{dp}{2\pi\hbar}=\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi m\omega\hbar}}e^{-p^2/m\omega\hbar}H_n^2\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right)dp$$

2. 试用测不准关系式(16.7)，求振子能量可能值的下限.

解. 由于 $\overline{x^2}=\bar{x}^2+(\delta x)^2$, $\overline{p^2}=\bar{p}^2+(\delta p)^2$, (16.7) 给出振子能量平均值

$$\bar{E}=\frac{m\omega^2}{2}\overline{x^2}+\frac{\overline{p^2}}{2m}\geqslant\frac{m\omega^2}{2}(\delta x)^2+\frac{1}{2m}(\delta p)^2$$

$$\geqslant\frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\delta p)^2}+\frac{1}{2m}(\delta p)^2,$$

求出上式的极小值(看作 δp 的函数)，即得能量平均值的下限，故对能量的所有可能值，有

$$E\geqslant\frac{1}{2}\hbar\omega.$$

3. 求线性振子的状态波函数，这些态的测不准关系具有极小值，即波包中的坐标和动量标准偏差具有关系式 $\delta p\delta x=\frac{1}{2}\hbar$ (E. 薛定谔, 1926)[①].

解. 所求的波函数应具下列形式：

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{(2\pi)^{1/4}(\delta x)^{1/2}}\exp\left\{\frac{i\bar{p}x}{\hbar}-\frac{(x-\bar{x})^2}{4(\delta x)^2}-i\phi(t)\right\}, \tag{1}$$

式中任一时刻的坐标依赖关系与(16.8)式一致，$\bar{x}=\bar{x}(t)$ 和 $\bar{p}=\bar{p}(t)=m\dot{\bar{x}}(t)$ 是坐标和动量的平均值；根据(19.3)式，对线性振子讲来$\left(U=\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)$，我们有 $\hat{\dot{p}}=-m\omega^2x$，故其平均值 $\dot{\bar{p}}=-m\omega^2\bar{x}$，或

$$\ddot{\bar{x}}+\omega^2\bar{x}=0. \tag{2}$$

亦即 $\bar{x}(t)$ 函数满足经典运动方程.（1）式中的常数因子应由以下的归一化条件确定：

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2dx=1;$$

除了这个因子外，Ψ 中还可含有一个周相因子，其周相 $\phi(t)$ 与时间有关. 为

---

① 这些态称为相干态.

求未知常数 δx 和未知函数 $\phi(t)$，可把(1)式代入下列波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

代入后利用(2)式，得

$$\begin{aligned}&\left(\frac{1}{2}x^2-x\bar{x}\right)\left(\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}-\frac{1}{4(\delta x)^4}\right)\\&+\left[\frac{m^2\dot{\bar{x}}^2}{2\hbar^2}-\frac{\bar{x}^2}{8(\delta x)^4}+\frac{1}{4(\delta x)^2}-\frac{m}{\hbar}\dot{\phi}(t)\right]\\&=0,\end{aligned}$$

从而得 $(\delta x)^2=\hbar/2m\omega$ 及

$$\dot{\phi}=\frac{m}{2\hbar}\left(\dot{\bar{x}}^2-\omega^2\bar{x}^2\right)+\frac{1}{2}\omega,$$

$$\phi=\frac{1}{2\hbar}\bar{p}\bar{x}+\frac{1}{2}\omega t.$$

因此最后得

$$\begin{aligned}\Psi(x,t)=&\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left\{\frac{i\bar{p}x}{\hbar}-\frac{m\omega(x-\bar{x})^2}{2\hbar}\right\}\\&\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2}i\omega t-\frac{i\bar{p}\bar{x}}{2\hbar}\right\}\end{aligned}\tag{3}$$

当 $\bar{x}=0$ 和 $\bar{p}=0$ 时，上式变成 $\psi_0(x)e^{-i\omega t/2}$，即振子的基态波函数.

相干态中振子的平均能量为

$$\begin{aligned}\bar{E}&=\frac{\overline{p^2}}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2}\\&=\frac{\bar{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\bar{x}^2+\frac{1}{2}\hbar\omega\equiv\hbar\omega\left(\bar{n}+\frac{1}{2}\right)\end{aligned}\tag{4}$$

$\bar{n}$ 为该态中量子 $\hbar\omega$ 的平均"数"。由此可知，相干态完全是由满足经典方程(2)的 $\bar{x}(t)$ 函数确定的。这个函数的一般形式可用下式给出：

$$\frac{m\omega\bar{x}+i\bar{p}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}=\alpha e^{-i\omega t},\quad|\alpha|^2=\bar{n}\tag{5}$$

函数(3)可对振子的定态波函数展开：

$$\Psi=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\Psi_n,$$

$$\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)\exp\left\{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t\right\},$$

式中的展开系数为(参考 § 41，题 1)

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \Psi \, dx. \tag{6}$$

从而得振子处于第 n 个定态的几率

$$w_n = |a_n|^2 = e^{-\bar{n}} \bar{n}^n / n!. \tag{7}$$

这是泊松分布。

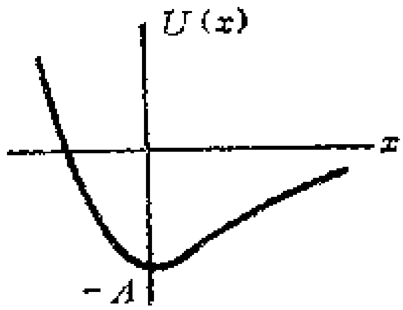


图 3

4. 一个粒子在下列势场中运动(图 3)

$$U(x) = A(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$$

试求其能级(P. M. Morse)。

解. 正能量本征值呈连续谱(且其能级无简并),而负能量本征值呈分立谱.

薛定谔方程为

$$d^2\psi/dx^2 + \frac{2m}{\hbar^2}(E - Ae^{-2\alpha x} + 2Ae^{-\alpha x})\psi = 0,$$

引进一个新变量

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mA}}{\alpha \hbar} e^{-\alpha x}$$

(其值从 0 到 $+\infty$),并令(我们考虑分立谱,故 $E<0$)

$$s = \frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha \hbar}, \quad n = \frac{\sqrt{2mA}}{\alpha \hbar} - \left(s + \frac{1}{2}\right), \tag{1}$$

则薛定谔方程呈以下形式:

$$\psi'' + \frac{1}{\xi}\psi' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n + s + \frac{1}{2}}{\xi} - \frac{s^2}{\xi^2}\right)\psi = 0.$$

当 $\xi \to \infty$ 时,函数 ψ 的渐近行为和 $e^{\pm\frac{1}{2}\xi}$ 一样,而当 $\xi \to 0$ 时,ψ 和 $\xi^{\pm s}$ 成正比.

考虑到波函数的有限性,我们所选的解当 $\xi \to \infty$ 时必须象 $e^{-\frac{1}{2}\xi}$ 那样,而当 $\xi \to 0$ 时必须象 ξ^s 那样. 因而作下列变换:

$$\Psi = e^{-\xi/2} \xi^s w(\xi)$$

可得下列 w 的方程式

$$\xi w'' + (2s + 1 - \xi) w' + nw = 0, \tag{2}$$

求解 w 时,要求 w 当 $\xi \to 0$ 时为有限,$\xi \to \infty$ 时 w 不能比 ξ 的任一有限次幂更快地趋向无限大. (2)式是一个合流超几何函数的方程式(见数学附录 § d);

$$w = F(-n, 2s+1, \xi).$$

n 为非负整数时即得满足所需条件之解(此时 F 函数变成一个多项式). 按定

义(1)，由此得出的能级值为

$$-E_n=A\left[1-\frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^2,$$

其中的 n 为正整数，n 的数值可以从零开始一直到满足 $\frac{1}{\alpha\hbar}\sqrt{2mA}>n+\frac{1}{2}$ 的最大整数值为止（因按定义参量 s 是正的），因此分立谱中只包含有限多个能级．如果 $\sqrt{2mA}/\alpha\hbar<\frac{1}{2}$，分立谱就根本不存在．

5. 上题中 $U=-U_0/\cosh^2\alpha x$（见图 4）．

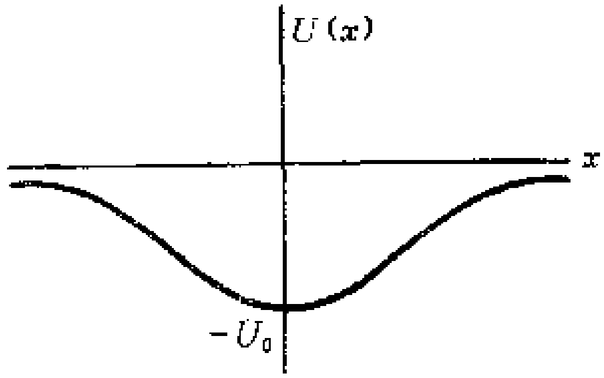


图 4

解．正能量本征值呈连续谱，负能量本征值呈分立谱；我们只考虑后一种情况．薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{U_0}{\cosh^2\alpha x}\right)\psi=0.$$

把变量换成 $\xi=\tanh\alpha x$，并令

$$\varepsilon=\frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha\hbar},\quad \frac{2mU_0}{\alpha^2\hbar^2}=s(s+1),\quad s=\frac{1}{2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right),$$

可得

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\psi}{d\xi}\right]+\left[s(s+1)-\frac{\varepsilon^2}{1-\xi^2}\right]\psi=0.$$

这是缔合勒让德函数的方程．如令

$$\psi=(1-\xi^2)^{\varepsilon/2}w(\xi),$$

并把变量暂时改成 $u=\frac{1}{2}(1-\xi)$，则上式可变为下列超几何方程：

$$u(1-u)w''+(\varepsilon+1)(1-2u)w'-(\varepsilon-s)(\varepsilon+s+1)w=0.$$

$\xi=1$（即 $x=\infty$）时取有限值的解为

$$\psi=(1-\xi^2)^{\varepsilon/2}F[\varepsilon-s,\varepsilon+s+1,\varepsilon+1,(1-\xi)/2].$$

为了使 ψ 当 $\xi=-1$（即 $x=-\infty$）时保持有限，必须有 $\varepsilon-s=-n$，而 $n=0,1,2,\cdots$；此时 F 是一个 n 次多项式，$\xi=-1$ 时 F 为有限．

因此能级由条件 $s-\varepsilon=n$ 所确定，得出

$$E_n=-\frac{\hbar^2\alpha^2}{8m}\left[-(1+2n)+\sqrt{1+\frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right]^2.$$

根据 $\varepsilon>0$ 即 $n<s$ 的条件可知，能级总数为有限．

§24. 均匀场中的运动

考虑一个粒子在一均匀外场中运动. 取外场方向为 x 轴方向, 令 F 为粒子在该场中所受的力; 对强度为 E 的电场而言, 此力 $F=eE$, e 为粒子的电荷.

均匀场中的粒子势能呈 $U=-Fx+$常数 的形式; 选常数使得 $x=0$ 时 $U=0$, 则有 $U=-Fx$. 这个问题的薛定谔方程为

$$d^2\psi/dx^2+\frac{2m}{\hbar^2}(E+Fx)\psi=0. \tag{24.1}$$

由于 $x\to-\infty$ 时 U 趋向 $+\infty$, $x\to+\infty$ 时 $U\to-\infty$, 各能级显然组成连续谱, 能量 E 的值域占有从 $-\infty$ 直到 $+\infty$ 的整个区域. 其中没有一个本征值是简并的, 所对应的运动沿 $x=-\infty$ 方向为有限, 沿 $x\to+\infty$ 方向为无限.

我们引入下列无量纲变量来代替原来的坐标变量 x:

$$\xi=(x+E/F)\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{1/3}. \tag{24.2}$$

则(24.1)式呈以下形式:

$$\psi''+\xi\psi=0. \tag{24.3}$$

这式不含能量参量. 因此, 如能求出一个解满足有限性等必需条件, 则立刻得到任意能量值的本征函数.

(24.3)式中对所有 x 都取有限值的解答呈下列形式 (见数学附录 § b):

$$\psi(\xi)=A\Phi(-\xi), \tag{24.4}$$

其中

$$\Phi(\xi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{+\infty}\cos\left(\frac{1}{3}u^3+u\xi\right)du$$

称为**艾里函数**, A 为归一化因子, 将在下面确定之.

当 $\xi\to-\infty$ 时, $\psi(\xi)$ 函数按指数规律趋于零. ξ 为很大的负

值时，$\psi(\xi)$的渐近式为[见(b.4)式]:

$$\psi(\xi)\approx\frac{A}{2|\xi|^{1/4}}\exp\left[-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right]. \tag{24.5}$$

当ξ为很大正值时，$\psi(\xi)$的渐近式为[见(b.5)式①]

$$\psi(\xi)\approx A\xi^{-\frac{1}{4}}\sin\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}+\frac{1}{4}\pi\right). \tag{24.6}$$

根据连续谱波函数的一般归一化法则(5.4)式，我们可以把(24.4)式化成按能量的δ函数加以归一化的函数，即

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi(\xi)\psi(\xi')dx=\delta(E'-E). \tag{24.7}$$

§21中曾经给出过一个简单方法，利用波函数的渐近式求出归一化系数. 应用这个方法，我们首先把(24.6)式写成两个行波之和

$$\psi(\xi)\approx\frac{1}{2}A\xi^{-\frac{1}{4}}\exp\left(i\left[\frac{2}{3}\xi^{3/2}-\frac{1}{4}\pi\right]\right)$$
$$+\frac{1}{2}A\xi^{-\frac{1}{4}}\exp\left(-i\left[\frac{2}{3}\xi^{3/2}-\frac{1}{4}\pi\right]\right).$$

由以上两项分别算出的几率流密度等于.

$$v\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=\sqrt{\frac{2(E+Fx)}{m}}\left(\frac{A}{2\xi^{1/4}}\right)^2=A^2\frac{(2\hbar F)^{1/3}}{4m^{2/3}}.$$

令上式等于$1/2\pi\hbar$，得到

$$A=\frac{(2m)^{1/3}}{\pi^{1/2}F^{1/6}\hbar^{2/3}}. \tag{24.8}$$

例　　题

求处于均匀场中的一个粒子在动量表象中的波函数.

解. 动量表象中的哈密顿算符为

① 事先申明，渐近表式(24.5)和(24.6)对应于波函数在经典禁区和通区内的准经典表式(§47).

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}p^2-i\hbar F\frac{d}{dp}$$

故波函数 $a(p)$ 所满足的薛定谔方程具有下列形状

$$-i\hbar F\frac{da}{dp}+\left(\frac{p^2}{2m}-E\right)a=0.$$

解出此式，即得欲求的波函数

$$a_E(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar F}}\exp\left[\frac{i}{\hbar F}\left(Ep-\frac{p^3}{6m}\right)\right].$$

这种函数已按下列条件归一化：

$$\int_{-\infty}^{\infty}a_E^*(p)a_{E'}(p)dp=\delta(E'-E).$$

§25. 透射系数

我们来考虑一个粒子，在图5所示的那类势场中运动：$U(x)$ 从某一固定极限值（$x\to-\infty$ 时的 $U=0$）开始，单调地增加到另一固定极限值（$x\to+\infty$ 时的 $U=U_0$）。根据经典力学，能量 $E<U_0$ 的一个粒子在这样的势场中自左向右运动时，碰到"势壁"以后会"反射"回来并开始沿相反的方向运动；但如 $E>U_0$，该粒子将沿原方向继续运动下去，只是会减速。量子力学中则会产生一种新的现象：即使 $E>U_0$，粒子仍有可能被势壁所"反射"。它的反射几率原则上可用下法算出。

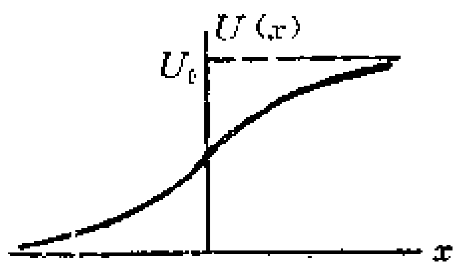


图 5

设粒子自左向右运动。当 x 为很大正值时，波函数应该描述越过"壁頂"并沿 x 轴的正方向运动的一个粒子，它的渐近式必然是

$x\to\infty$ 时，$\psi\approx Ae^{ik_2x}$，

式中
$$k_2=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-U_0)},\tag{25.1}$$

A是一个常数．为了求出满足以上边界条件的薛定谔方程之解，我们来计算 $x\to-\infty$ 时的渐近式；这个渐近式等于自由运动方程中两个独立解的线性组合，具有下列形式

$$x\to-\infty \text{ 时}, \qquad \psi\approx e^{ik_1x}+Be^{-ik_1x},$$

$$k_1=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}. \tag{25.2}$$

第一项相当于射向势壁的粒子（我们假定 ψ 已经归一化成这样，使得该项的系数等于一）；第二项代表由势壁反射的粒子．入射波的几率流密度为 k_1，而对反射波为 $k_1|B|^2$，对透射波为 $k_2|A|^2$．我们把粒子的**透射系数** D 定义成为透射波的几率流密度与入射波的几率流密度之比：

$$D=(k_2/k_1)|A|^2. \tag{25.3}$$

同理可以定义反射系数 R，它等于反射波与入射波的几率流密度之比．显然有 $R=1-D$：

$$R=|B|^2=1-(k_2/k_1)|A|^2 \tag{25.4}$$

（A和B自动满足此关系式）．

如果粒子自左向右运动而能量 $E<U_0$，则 k_2 为纯虚数，$x\to+\infty$ 时波函数是指数式衰减．反射流量就和入射流量相等，亦即粒子从势壁"全反射"．但须指出，在这种情形下，$E<U$ 区域内找到粒子的几率仍不等于零，但随 x 的增大而很快地减小．

一般情形下，任意定态（能量 $E>U_0$）波函数的渐近式，不论是 $x\to-\infty$ 或 $x\to+\infty$，都可以写成沿 x 轴的相反方向行进的两个平面波之和：

$$\begin{aligned} &x\to-\infty \text{ 时}, \quad \psi=A_1e^{ik_1x}+B_1e^{-ik_1x},\\ &x\to+\infty \text{ 时}, \quad \psi=A_2e^{ik_2x}+B_2e^{-ik_2x}. \end{aligned} \tag{25.5}$$

由于以上两式都是线性微分方程的同一解答的渐近式，系数 A_1，B_1 和 A_2，B_2 之间存在着线性关系．设 $A_2=\alpha A_1+\beta B_1$，其中的 α 和 β

是两个常数(一般讲来是复数)，依赖于势场 $U(x)$的具体形状．如果考虑到薛定谔方程是实方程，我们还可以写出 B_2 的相应关系式．这就是说，设 ψ 为所给薛定谔方程之解，则其共轭复函数 ψ^* 也是该方程之解．它的渐近形式为

$$x\to-\infty \text{时}，\quad \psi^*=A_1^* e^{-ik_1x}+B_1^* e^{ik_1x},$$

$$x\to+\infty \text{时}，\quad \psi^*=A_2^* e^{-ik_2x}+B_2^* e^{ik_2x},$$

此式和(25.5)式的差别仅在于常系数的记号；因此有 $B_2^*=\alpha B_1^*+\beta A_1^*$，或 $B_2=\alpha^* B_1+\beta^* A_1$．可见(25.5)式的系数间存在着下列关系：

$$A_2=\alpha A_1+\beta B_1,\quad B_2=\beta^* A_1+\alpha^* B_1. \tag{25.6}$$

沿 x 轴的几率流密度是一常数，这个条件导致下列关系

$$k_1(|A_1|^2-|B_1|^2)=k_2(|A_2|^2-|B_2|^2).$$

根据(25.6)式，把 A_2, B_2 换成 A_1, B_1，结果得：

$$|\alpha|^2-|\beta|^2=\frac{k_1}{k_2}. \tag{25.7}$$

应用(25.6)式，可证沿 x 轴的正方向或沿 x 轴的负方向运动的粒子(能量给定为 $E, E>U_0$)具有相同的反射系数；在前一种情形下，相应于(25.5)式中令 $B_2=0$；在后一情形下，是令 $A_1=0$．两种情形下分别有 $B_1/A_1=-\beta^*/\alpha^*$ 和 $A_2/B_2=\beta/\alpha^*$．相应的反射系数分别为

$$R_1=\left|\frac{B_1}{A_1}\right|^2=\left|\frac{\beta^*}{\alpha^*}\right|^2,\quad R_2=\left|\frac{A_2}{B_2}\right|=\left|\frac{\beta}{\alpha^*}\right|^2,$$

显然有 $R_1=R_2$．

例　　题

1．求粒子对一直角势壁(见图 6)的反射系数；该粒子的能量 $E>U_0$．

解．在整个 $x>0$ 的区域内波函数呈(25.1)形式，而在 $x<0$ 的区域内呈(25.2) 的形式．常数 A 和 B 可以由 $x=0$ 点处的 ψ 及 $d\psi/dx$ 的连续性条件

确定:

$$1+B=A,\quad k_1(1-B)=k_2A,$$

即

$$A=\frac{2k_1}{k_1+k_2},\quad B=\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}.$$

反射系数①(25.4)式为:

$$R=\left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2=\left(\frac{p_1-p_2}{p_1+p_2}\right)^2.$$

$E=U_0(k_2=0)$时R等于1，而当$E\to\infty$时R按$(U_0/4E)^2$的规律趋于零。

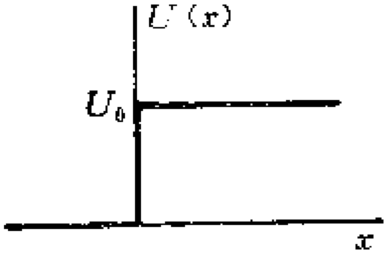


图 6

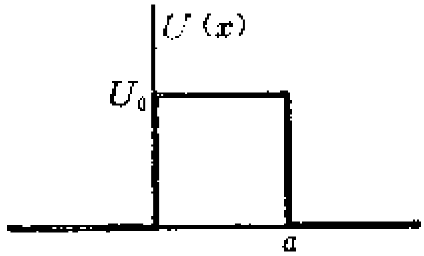


图 7

2. 求粒子穿过直角势垒(见图 7)的透射系数.

解. 令 $E>U_0$，并设入射粒子自左向右运动. 则在不同区域内的波函数表式为

$x<0$ 时, $\quad \psi=e^{ik_1x}+Ae^{-ik_1x}$,

$0<x<a$ 时, $\quad \psi=Be^{ik_2x}+B'e^{-ik_2x}$,

$x>a$ 时, $\quad \psi=Ce^{ik_1x}$

(在$x>a$一边只能有沿x正方向行进的透射波). A, B, B' 和 C 等常数可以由 $x=0$, $x=a$ 两处的 ψ 及 $d\psi/dx$ 的连续性条件确定. 透射系数为 $D=k_1|C|^2/k_1=|C|^2$. 由此算得

$$D=\frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2-k_2^2)^2\sin^2ak_2+4k_1^2k_2^2}.$$

$E<U_0$ 时, k_2 是一个纯虚量; 上式中的 k_2 可以用 $i\kappa_2$ 代替, 而 $\hbar\kappa_2=$

---

① 经典力学极限情形时，反射系数必须等于零. 可是，此处所得的表式中根本没有普朗克常数. 这一表观矛盾可作如下解释. 经典极限情形相当于粒子的德布罗意波长 $\lambda\sim\hbar/p$ 远小于所考虑问题中的特征尺度，也就是 λ 远小于某一距离，在该段距离内，势场 $U(x)$ 有显著的改变. 但在题 1 中，这段距离等于零(在 $x=0$ 点)，从而无法过渡到经典极限情形.

$=\sqrt{2m(U_0-E)}$，即得相应的 D 式：

$$D=\frac{4k_1^2\kappa_2^2}{(k_1^2+\kappa_2^2)^2\sinh^2 a\kappa_2+4k_1^2\kappa_2^2},$$

3．求粒子对势壁为 $U(x)=U_0/(1+e^{-\alpha x})$（图 5）的反射系数；该粒子的能量 $E>U_0$.

解． 薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{U_0}{1+e^{-\alpha x}}\right)\psi=0.$$

我们须求一解，这解当 $x\to+\infty$ 时具有下列形式：

$$\psi=\text{常数}\times e^{ik_2x}.$$

引入一新变量

$$\xi=-e^{-\alpha x}$$

（所取之值可从 $-\infty$ 到 0），把该解写成下列形式：

$$\psi=\xi^{-ik_2/\alpha}w(\xi),$$

其中的 $w(\xi)$ 当 $\xi\to0$（即 $x\to\infty$）时应趋于一个常数．结果 $w(\xi)$ 满足下列超几何方程：

$$\xi(1-\xi)w''+(1-2ik_2/\alpha)(1-\xi)w'+(k_2^2-k_1^2)w/\alpha^2=0,$$

其解为下列超几何函数：

$$w=F\left(i\frac{k_1-k_2}{\alpha},\ -i\frac{k_1+k_2}{\alpha},\ -\frac{2i}{\alpha}k_2+1,\ \xi\right)$$

（我们略去了一个常因子）．$\xi\to0$ 时这个函数趋向 1，即已满足所加条件．

$\xi\to-\infty$（即 $x\to-\infty$）时 ψ 函数的渐近式为①

$$\psi\approx\xi^{-ik_2/\alpha}[C_1(-\xi)^{i(k_2-k_1)/\alpha}+C_2(-\xi)^{i(k_1+k_2)/\alpha}]$$
$$=(-1)^{-ik_2/\alpha}[C_1e^{ik_1x}+C_2e^{-ik_1x}],$$

其中

$$C_1=\frac{\Gamma(-2ik_1/\alpha)\,\Gamma(-2ik_2/\alpha+1)}{\Gamma(-i(k_1+k_2)/\alpha)\,\Gamma(-i(k_1+k_2)/\alpha+1)},$$

$$C_2=\frac{\Gamma(2ik_1/\alpha)\,\Gamma(-2ik_2/\alpha+1)}{\Gamma(i(k_1-k_2)/\alpha)\,\Gamma(i(k_1-k_2)/\alpha+1)}.$$

所求的反射系数为 $R=|C_2/C_1|^2$；计算时可用下列熟知公式：

$$\Gamma(x)\,\Gamma(1-x)=\pi/\sin\pi x,$$

① 见(e.6)式，把该式中的两个 $1/z$ 的超几何函数都改成 1，也就是说，我们只取每项展式中的第一项．

我们得

$$R=\left(\frac{\sinh[\pi(k_1-k_2)/\alpha]}{\sinh[\pi(k_1+k_2)/\alpha]}\right)^2.$$

$E=U_0(k_2=0)$ 时 R 变成 1，而当 $E\to\infty$ 时 R 按以下规律趋于零：

$$R=\left(\frac{\pi U_0}{\alpha\hbar}\right)^2\frac{2m}{E}e^{-\frac{4\pi}{\alpha\hbar}\sqrt{2mE}}$$

经典力学极限情形时 R 果真变成零.

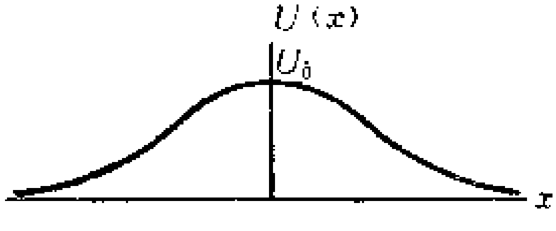


图 8

4. 求粒子穿过下列势垒的透射系数（见图 8）：

$$U(x)=U_0/\cosh^2\alpha x,$$

该粒子的能量 $E<U_0$.

解. 薛定谔方程和 § 23 题 5 之解相同，只要把该题中 U_0 的符号更改一下，并把 E 看作正值就可以了. 类似的计算给出解

$$\psi=(1-\xi^2)^{-\frac{ik}{2\alpha}}F\left(-\frac{ik}{\alpha}-s,\ -\frac{ik}{\alpha}+s+1,\ -\frac{ik}{\alpha}+1,\ \frac{1-\xi}{2}\right),\tag{1}$$

其中的

$$\xi=\tanh\alpha x,\quad k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

$$s=\frac{1}{2}\left(-1+\sqrt{1-\frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2}}\right).$$

这个解已经满足这样的条件，使得 $x\to\infty$ [即 $\xi\to1$，$(1-\xi)\approx2e^{-2\alpha x}$] 时 ψ 中只含透射波 $(\sim e^{ikx})$. 应用超几何函数变换式 (e.7)，这个波函数当 $x\to-\infty$ $(\xi\to-1)$ 时的渐近式为

$$\psi\sim e^{-ikx}\frac{\Gamma\left(i\frac{k}{\alpha}\right)\Gamma\left(1-\frac{ik}{\alpha}\right)}{\Gamma(-s)\Gamma(1+s)}+e^{ikx}\frac{\Gamma\left(-\frac{ik}{\alpha}\right)\Gamma\left(1-\frac{ik}{\alpha}\right)}{\Gamma\left(-\frac{ik}{\alpha}-s\right)\Gamma\left(-\frac{ik}{\alpha}+s+1\right)}.\tag{2}$$

算出上式中两个系数的模量平方比，可得下列形式的透射系数 $D=1-R$：

$$\frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}<1\text{ 时，}\quad D=\frac{\sinh^2\frac{\pi k}{\alpha}}{\sinh^2\frac{\pi k}{\alpha}+\cos^2\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{1-\frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}}\right)},$$

$$\frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}>1\text{ 时，}\quad D=\frac{\sinh^2\frac{\pi k}{\alpha}}{\sinh^2\frac{\pi k}{\alpha}+\cosh^2\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{8mU_0}{\hbar^2\alpha^2}-1}\right)}.$$

第一式对 $U_0<0$ 的情形也适用，此时粒子不是越过势垒而是越过势阱。有趣的是，当 $1+(8m|U_0|/\hbar^2\alpha^2)=(2n+1)^2$ 时，$D=1$，也就是说，当阱深 $|U_0|$ 具有适当数值时，在势阱上越过的粒子没有反射。这个结果还可从(2)式看出，当 s 为正整数时，该式中的 e^{-ikx} 项不再存在。

第四章 角 动 量

§26. 角 动 量

§15 中推导动量守恒律的时候，我们利用了多粒子封闭系统的空间均匀性．除了这种均匀性以外，空间还具有各向同性：所有的空间方向都是等价的．因此当整个系统绕任意轴转过任意角以后，该封闭系统的哈密顿量不会改变．这一条件，只要对任意的无限小旋转而言能够满足，就足够了．

令 $\delta\boldsymbol{\varphi}$ 为无限小旋转矢量，它的长度等于转角 $\delta\varphi$，它的方向沿着转轴．粒子的径矢量 $\mathbf{r}_a$ 经过这种旋转后的改变量 $\delta\mathbf{r}_a$ 等于

$$\delta\mathbf{r}_a=\delta\boldsymbol{\varphi}\times\mathbf{r}_a$$

于是，一个任意函数 $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)$ 就被变换成下列函数：

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}_1+\delta\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2+\delta\mathbf{r}_2,\cdots)&=\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)+\sum_a\delta\mathbf{r}_a\cdot\nabla_a\psi\\&=\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots)+\sum_a\delta\boldsymbol{\varphi}\times\mathbf{r}_a\cdot\nabla_a\psi\\&=\left(1+\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a\times\nabla_a\right)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots).\end{aligned}$$

其中的表式

$$1+\delta\boldsymbol{\varphi}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a\times\nabla_a$$

可以看作"无限小旋转"算符．无限小旋转不改变系统的哈密顿量这一事实，可以用"旋转算符"与 $\hat{H}$ 算符的可对易性表述之（见§15）．由于单位算符与任意算符都对易，而 $\delta\boldsymbol{\varphi}$ 是一个恒矢量，这个可对易条件就可以化成

$$\left(\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a\right)\hat{H} - \hat{H}\left(\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a\right) = 0, \tag{26.1}$$

这个式子表述了某种守恒律.

一个封闭系统由于空间各向同性而导致的守恒量，就是该系统的**角动量**(见《力学》§9). 因此算符 $\sum \mathbf{r}_a \times \nabla_a$ 除了一个常因子外必须正好对应于该系统的总角动量，而求和式中的每一项 $\mathbf{r}_a \times \nabla_a$ 对应于一个个别粒子的角动量.

这个比例系数应该等于 $-i\hbar$；因为这样一来，单粒子的角动量表式变成 $-i\hbar\mathbf{r} \times \nabla = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$, 正好对应于经典表式 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$. 今后，我们总是用 $\hbar$ 作为角动量的量度单位. 这样定义的单粒子角动量算符，我们用 $\hat{\mathbf{l}}$ 表示之，整个系统的角动量算符，则用 $\hat{\mathbf{L}}$ 表示之. 因而单粒子角动量的算符可表为

$$\hbar\hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla \tag{26.2}$$

其分量式：$\hbar\hat{l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$，$\hbar\hat{l}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z$，$\hbar\hat{l}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$

处于外场中的一个系统的角动量一般讲来是不守恒的. 但如该场具有某种对称性，则角动量仍有守恒的可能. 例如，在一辏力场中的系统，自力心引出的各个空间方向都是等价的，故相对于力心而言的角动量将是守恒的. 同理，在具有轴对称性的外场中，沿该对称轴的角动量分量将是守恒的. 所有这些在经典力学中成立的守恒律，在量子力学中也同样成立.

对角动量不守恒的系统讲来，定态中没有确定的角动量值. 在这样的情形下，我们感兴趣的往往是角动量在所给定态中的平均值. 很容易证明，在任一非简并的定态中，角动量的平均值等于零. 因为，当时间反号后能量保持不变，由于所给能级只有一个定态，故 t 变成 $-t$ 后，该系统的态必将保持不变. 这就意味着所有各量的平均值特别是角动量的平均值也将保持不变. 但是当时间变号时，角动量也要随之变号，我们就有 $\overline{\mathbf{L}} = -\overline{\mathbf{L}}$，从而得 $\overline{\mathbf{L}} = 0$.

如果从平均值的数学定义出发，把$\overline{\mathbf{L}}$看作$\psi^*\hat{\mathbf{L}}\psi$的积分，也能得到同样的结论. 非简并态的波函数都是实函数(见§18末尾). 故下列表式是一个纯虚量:

$$\overline{\mathbf{L}}=-i\hbar\int\psi\left(\sum_a \mathbf{r}_a\times\nabla_a\right)\psi dq,$$

可是$\overline{\mathbf{L}}$必须是实量，显然有$\overline{\mathbf{L}}=0$.

现在来推导角动量算符和坐标算符以及和动量算符的各种对易法则. 借助于(16.2)式，我们很易求得

$$\left.\begin{aligned}&\{\hat{l}_x, x\}=0,\ \{\hat{l}_x, y\}=iz,\ \{\hat{l}_x, z\}=-iy,\\&\{\hat{l}_y, y\}=0,\ \{\hat{l}_y, z\}=ix,\ \{\hat{l}_y, x\}=-iz,\\&\{\hat{l}_z, z\}=0,\ \{\hat{l}_z, x\}=iy,\ \{\hat{l}_z, y\}=-ix.\end{aligned}\right\}\tag{26.3}$$

例如

$$\begin{aligned}\hat{l}_x y-y\hat{l}_x&=(1/\hbar)(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)y-y(y\hat{p}_z-z\hat{p}_y)(1/\hbar)\\&=-(z/\hbar)\{\hat{p}_y, y\}=iz.\end{aligned}$$

(26.3)诸式可以并写成下列张量形式

$$\{\hat{l}_i, x_k\}=ie_{ikl}x_l,\tag{26.4}$$

其中的e_{ikl}是一个三秩反对称单位张量①，而l是一个叠标，它在同一项中出现两次，即表示对该下标求和.

同样，容易证明，角动量算符和动量算符之间也满足完全类似的对易关系式:

---

① 三秩反对称单位张量e_{ikl}(也称为单位轴张量)的定义为分量$e_{123}=1$且对三个下标全部反对称的一个张量. 它的27个分量中，显然只有6个分量不等于零，这6个分量的下标i, k, l等于1,2,3的某种置换. 如果可以从1,2,3出发对换偶数次以后得到置换i, k, l，则该分量等于+1，如果这种对换次数为奇数，则该分量等于−1，显然有

$$e_{ikl}e_{ikm}=2\delta_{lm},\quad e_{ikl}e_{ikl}=6$$

两个矢量A,B的矢积A×B=C的分量可以通过e_{ikl}张量表为

$$C_i=e_{ikl}A_kB_l.$$

$$\{\hat{l}_i, \hat{p}_k\} = ie_{ikl}\hat{p}_l. \qquad (26.5)$$

利用这些公式，容易求出 $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ 算符间的对易法则。例如

$$\begin{aligned}\hbar(\hat{l}_x\hat{l}_y-\hat{l}_y\hat{l}_x) &= \hat{l}_x(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)-(z\hat{p}_x-x\hat{p}_z)\hat{l}_x\\ &=(\hat{l}_xz-z\hat{l}_x)\hat{p}_x-x(\hat{l}_x\hat{p}_z-\hat{p}_z\hat{l}_x)\\ &=-iy\hat{p}_x+ix\hat{p}_y=i\hbar\hat{l}_z.\end{aligned}$$

故

$$\{\hat{l}_y, \hat{l}_z\} = i\hat{l}_x, \quad \{\hat{l}_z, \hat{l}_x\} = i\hat{l}_y, \quad \{\hat{l}_x, \hat{l}_y\} = i\hat{l}_z. \qquad (26.6)$$

或

$$\{\hat{l}_i, \hat{l}_k\} = ie_{ikl}\hat{l}_l. \qquad (26.7)$$

系统的总角动量算符 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 之间也满足同样的关系式。这是因为不同粒子的角动量算符是彼此对易的，例如

$$\begin{aligned}\sum_a \hat{l}_{ay}\sum_a \hat{l}_{az}-\sum_a \hat{l}_{az}\sum_a \hat{l}_{ay} &= \sum_a(\hat{l}_{ay}\hat{l}_{az}-\hat{l}_{az}\hat{l}_{ay})\\ &=i\sum_a \hat{l}_{ax}.\end{aligned}$$

故

$$\{\hat{L}_y, \hat{L}_z\} = i\hat{L}_x, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_x\} = i\hat{L}_y, \quad \{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = i\hat{L}_z. \qquad (26.8)$$

(26.8) 式表明角动量的三个分量不能同时具有定值（除非这三个分量同时等于零，见后）。从这一点讲来，角动量和动量具有基本的区别，动量的三个分量是可以同时具有定值的。

从 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 等算符出发，我们可以组成角动量矢量的模量平方算符，并用 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 表示之：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \qquad (26.9)$$

这个算符和 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 等算符分别对易：

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\} = 0. \qquad (26.10)$$

例如，应用(26.8)式，我们有

$$\begin{aligned}\{\hat{L}_x^2, \hat{L}_z\} &= \hat{L}_x\{\hat{L}_x, \hat{L}_z\}+\{\hat{L}_x, \hat{L}_z\}\hat{L}_x\\ &=-i(\hat{L}_x\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_x),\end{aligned}$$

$$\{\hat{L}_y^2, \hat{L}_z\} = i(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x),$$

$$\{\hat{L}_z^2, \hat{L}_z\} = 0.$$

以上三式相加，可得 $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\} = 0$. 从物理上讲来，(26.10)式表明了角动量的平方（即其绝对值）可以和它的一个分量同时具有定值.

为方便计，通常用下列复组合量代替 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 算符：

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \tag{26.11}$$

应用(26.8)式进行直接计算后，很易证明下列对易法则：

$$\{\hat{L}_-, \hat{L}_+\} = 2\hat{L}_z, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_+\} = \hat{L}_+, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_-\} = -\hat{L}_- \tag{26.12}$$

不难验证

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z. \tag{26.13}$$

最后，我们来写出常用的单粒子角动量算符在球坐标中的表达式. 按照通常方式引进球坐标

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta,$$

经过简单计算后，可得下列表式：

$$\hat{l}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{26.14}$$

$$\hat{l}_\pm = e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right). \tag{26.15}$$

代入(26.13)式中，得下列形式的单粒子角动量平方算符：

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = -\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right]. \tag{26.16}$$

要注意的是，上式除了一个乘积因子外就是拉普拉斯算符的角部.

§ 27. 角动量的本征值

为了求出单粒子角动量沿某一方向的分量的本征值，最好把该分量所沿的方向取作极轴，并在球坐标系中表出该算符. 根据(26.14)式，方程 $\hat{l}_z\psi = l_z\psi$ 可写作

$$-i\partial\psi/\partial\varphi=l_z\psi. \tag{27.1}$$

其解为

$$\psi=f(r,\theta)e^{il_z\varphi},$$

其中的 $f(r,\theta)$ 是 r 和 θ 的任意函数. 为了使 ψ 函数是单值函数起见，它对 φ 而言必须具有周期性，其周期为 2π. 由此得[①]

$$l_z=m, \text{ 其中 } m=0, \pm1, \pm2, \cdots. \tag{27.2}$$

因此本征值 l_z 是一些正负整数，零也包括在内. $\hat{l}_z$ 算符的本征函数依赖于 φ，这个依赖于 φ 的因子可写作

$$\Phi_m(\varphi)=(2\pi)^{-\frac{1}{2}}e^{im\varphi}. \tag{27.3}$$

这种函数已按下式归一化：

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\varphi)\Phi_{m'}(\varphi)d\varphi=\delta_{mm'}. \tag{27.4}$$

系统总角动量 z 分量的本征值显然也等于一些正负整数：

$$L_z=M, \text{ 其中 } M=0, \pm1, \pm2, \cdots. \tag{27.5}$$

(这是因为 $\hat{L}_z$ 算符等于相互对易的单粒子算符 $\hat{l}_z$ 之和.)

由于 z 轴所取的方向并无任何特殊性，显然对 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ 或对角动量沿任一方向的分量讲来，也能得同样结论；亦即它们只能取整数值. 这个结论粗看起来似乎有些不大合理，特别是我们把它应用到两个靠得无限近的方向上的时候. 但在实际上我们必须记住，$\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 算符的唯一共同本征函数只能对应于下列本征值：

$$L_x=L_y=L_z=0;$$

这种情形下的角动量矢量等于零，从而沿任一方向的投影也都等于零. 本征值 L_x, L_y, L_z 中只要有一个不等于零，$\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ 算符就没有共同本征函数. 换句话说，不存在这样的态，该态中两个或

---

① 角动量分量的本征值按习惯用 m 标志之，它和粒子的质量采用相同的记号，然而在实际上不会导致混淆.

三个沿不同方向的角动量分量算符可以同时具有(不全等于零的)定值，因此我们只能谈到其中的一个分量为整数.

一个系统的各种定态之间的差别，仅在于 M 值不同的那些定态具有相同的能量值；这是根据 z 轴方向毫无特殊性这样一种一般考虑得知的. 因此，角动量为守恒(并不等于零)的系统，它的那些能级总是简并的①.

现在来求角动量平方的本征值. 我们只从对易关系(26.8)式出发，看一看怎样求出这些本征值. 令 ψ_M 为某一简并能级中 $\mathbf{L}^2$ 值相同但 M 值不同的那些定态波函数②.

首先，由于 z 轴的两个方向在物理上是等价的，对每个正值 $M=|M|$，就有一个对应的负值 $M=-|M|$. 令 L(正整数或零)为 $\mathbf{L}^2$ 给定后 $|M|$ 的最大可能值. 这一上限的存在，是由于 $\hat{\mathbf{L}}^2-\hat{L}_z^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2$ 代表正物理量 $L_x^2+L_y^2$ 的算符，它的本征值不可能是负的.

把 $\hat{L}_z\hat{L}_\pm$ 算符作用在 $\hat{L}_z$ 的本征函数 ψ_M 上，应用(26.12)式的对易关系 $\{\hat{L}_z,\hat{L}_\pm\}=\pm\hat{L}_\pm$，可得

$$\hat{L}_z\hat{L}_\pm\psi_M=(M\pm1)\hat{L}_\pm\psi_M. \tag{27.6}$$

---

① 这是 § 10 中提到过的一个普遍定理的特殊情形，该定理指出，如果存在两个或两个以上的守恒量它们的算符并不相互对易，那末能级是简并的. 现在的三个角动量分量就是这样一些量.

② 这里已假定不存在附加简并，这种附加简并会使角动量平方值不同的态具有相同的能量值. 这样的假定，对分立谱而言是成立的(库伦场中所谓的偶然简并除外：见 § 36)，对连续谱而言一般并不成立. 可是，即使有这样的附加简并存在的时候，我们总可以选取这样一套本征函数，这套本征函数所描述的各个态中 $\mathbf{L}^2$ 具有各种定值，从而可以再从中选出一些状态，它们具有相同的 E 值和相同的 $\mathbf{L}^2$ 值. 这一事实的可能性，从数学上讲来，是由于一组对易算符的矩阵总能加以同时对角化. 为简单计，我们下面不考虑这些附加简并，因为根据上述理由，所得的结论实际上是和有无附加简并的假定无关的.

由此可见 $\hat{L}_{\pm}\psi_M$ 函数相当于 L_z 值等于 $M\pm1$ 的本征函数(除开一个归一化常数外);我们可写作

$$\psi_{M+1}=\text{常数}\times\hat{L}_+\psi_M, \tag{27.7}$$
$$\psi_{M-1}=\text{常数}\times\hat{L}_-\psi_M.$$

如果在第一式中令 $M=L$,则必须有下列恒等式:

$$\hat{L}_+\psi_L=0, \tag{27.8}$$

因为根据定义 $M>L$ 的态是不存在的. 把 $\hat{L}_-$ 算符作用于上式,并利用(26.13)式,可得

$$\hat{L}_-\hat{L}_+\psi_L=(\hat{\mathbf{L}}^2-\hat{L}_z^2-\hat{L}_z)\psi_L=0.$$

但由于 ψ_M 是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 算符的共同本征函数,我们有

$$\hat{\mathbf{L}}^2\psi_L=\mathbf{L}^2\psi_L,\quad \hat{L}_z^2\psi_L=L^2\psi_L,\quad \hat{L}_z\psi_L=L\psi_L,$$

故由前式可得

$$\mathbf{L}^2=L(L+1). \tag{27.9}$$

(27.9)式确定了欲求的角动量平方本征值;L 可以取所有的正整数值,包括零在内. 对给定的一个 L 值而言,角动量分量 $L_z=M$ 可以采取以下的各种数值:

$$M=L,\ \ L-1,\cdots,-L, \tag{27.10}$$

总共有 $2L+1$ 个不同的值. 因此,角动量为 L 的能级具有 $(2L+1)$ 重简并;通常称为角动量方向上的简并. 角动量 $L=0$(当三个分量全都为零时)的态并不简并. 这种态的波函数是球对称的. 这是因为在任意无限小转动下,改变量 $\hat{\mathbf{L}}\psi$ 此时为零.

为简便计,我们按习惯常称一个系统的"角动量"为 L,其含义是指角动量的平方值等于 $L(L+1)$;角动量的 z 分量通常就叫做"角动量分量".

对单粒子角动量而言(27.9)式可写成

$$\mathbf{l}^2=l(l+1). \tag{27.11}$$

我们用小写的 l 代表单个粒子的角动量.

现在来计算 L_x 和 L_y 在某个表象中的矩阵元，这个表象中的能量以及 $\mathbf{L}^2$ 和 L_z 都是对角的(1926 年，玻恩，海森伯，约当)．首先，我们注意到，由于 $\hat{L}_x$ 和 $\hat{L}_y$ 算符与 $\hat{H}$ 算符分别对易，它们的矩阵对能量而言呈对角形式，也就是说，对具有不同能量值(以及不同角动量值 L)的那些态而言，这些态之间的跃迁矩阵元全都等于零．因此，我们只需考虑同一简并能级中具有不同 M 值的那些态之间的跃迁矩阵元就可以了．

由(27.7)式可知，算符 $\hat{L}_+$ 的矩阵中只有 $M-1\to M$ 的跃迁矩阵元才不等于零，而在算符 $\hat{L}_-$ 的矩阵中只有 $M\to M-1$ 的跃迁矩阵元不等于零．考虑到这一点以后，我们在(26.13)式的两边各取对角矩阵元，可得①

$$L(L+1)=\langle M|L_+|M-1\rangle\langle M-1|L_-|M\rangle+M^2-M.$$

注意到算符 $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ 都是厄密的，

$$\langle M-1|L_-|M\rangle=\langle M|L_+|M-1\rangle^*$$

我们可以把前式改写成下列形式：

$$|\langle M|L_+|M-1\rangle|^2=L(L+1)-M(M-1)$$
$$=(L-M+1)(L+M),$$

故②

$$\langle M|L_+|M-1\rangle=\langle M-1|L_-|M\rangle$$
$$=\sqrt{(L+M)(L-M+1)}. \qquad (27.12)$$

因而对 L_x 和 L_y 本身讲来，不等于零的矩阵元为

---

① 为简便计，我们往往在矩阵元的记号中略去一些指标，这些所略指标对该矩阵而言是对角的(包括指标 L 在内)．

② 此式中根号前所选的符号，与角动量本征函数中所选的周相因子一致．

$$\left.\begin{aligned}\langle M|L_x|M-1\rangle &= \langle M-1|L_x|M\rangle\\ &= \frac{1}{2}\sqrt{(L+M)(L-M+1)}\\ \langle M|L_y|M-1\rangle &= -\langle M-1|L_y|M\rangle\\ &= -\frac{1}{2}i\sqrt{(L+M)(L-M+1)}\end{aligned}\right\} \qquad (27.13)$$

L_x 和 L_y 矩阵中的对角元都等于零. 由于对角矩阵元代表该量在有关态中的平均值, 从而在 L_z 具有定值的态中, 平均值 $\overline{L_x}$ 和 $\overline{L_y}$ 为零. 由此可知, 如果角动量分量在空间某一指定方向具有定值, 则矢量 $\overline{\mathbf{L}}$ 本身也沿该方向.

§28. 角动量的本征函数

当 l 和 m 的数值事先规定后, 一个粒子的波函数并未完全确定. 这是因为以上两量的算符在球坐标表式中只含 θ 和 φ 角, 从这一点可以看出它们的本征函数中可含一个依赖于 r 的任意因子. 我们现在只考虑该波函数中表征角动量本征函数的那个角部因子. 把它记作 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$, 具有下列归一化条件:

$$\int |Y_{lm}|^2 do = 1,$$

其中 $do = \sin\theta d\theta d\varphi$ 为立体角元.

我们以后将看到, 在求解 $\hat{\mathbf{l}}^2$ 和 $\hat{l}_z$ 算符的共同本征函数问题中, 允许把变量 θ 和 φ 分离开来, 把这个函数写成下列形式:

$$Y_{lm} = \Phi_m(\varphi)\,\Theta_{lm}(\theta), \qquad (28.1)$$

其中的 $\Phi_m(\varphi)$ 为算符 $\hat{l}_z$ 的本征函数, 已由(27.3)式给出. 由于 Φ_m 函数已按(27.4)式的条件归一化, 因而 Θ_{lm} 函数的归一化条件应该是

$$\int_0^{\pi} |\Theta_{lm}|^2 \sin\theta d\theta = 1. \qquad (28.2)$$

l 或 m 值不同的 Y_{lm} 函数是自动正交的:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l'm'} Y_{lm} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{28.3}$$

因为它们是对应于不同本征值的角动量算符的本征函数. $\Phi_m(\varphi)$ 这组函数本身是相互正交的[见(27.4)式], 因为它们是 $\hat{l}_z$ 算符的不同本征函数, 对应于该算符的不同本征值 m. $\Theta_{lm}(\theta)$ 这组函数本身并不是任何角动量算符的本征函数; 根据(28.3)式, 它们对不同的 l 而言是相互正交的, 但对不同的 m 而言并不正交.

计算所求函数的最直接方法是把 $\hat{\mathbf{l}}^2$ 算符写为球坐标如表式(26.16), 直接求解它的本征函数. 方程式 $\hat{\mathbf{l}}^2\psi = \mathbf{l}^2\psi$ 成为

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+l(l+1)\psi=0.$$

把(28.1)形式的 ψ 代入上式, 可得 Θ_{lm} 函数的方程式

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta_{lm}}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta_{lm}+l(l+1)\Theta_{lm}=0. \tag{28.4}$$

这个方程在球谐函数论中是熟知的. 当 $l \geqslant |m|$ 为正整数时, 上式具有满足单值条件和有限条件的解, 与上节用矩阵方法求得的角动量本征值相一致. 它所对应的解称为**缔合勒让德多项式** $P_l^m(\cos\theta)$ (见数学附录 § c). 应用归一化条件(28.2), 得到①

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m i^l \sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta). \tag{28.5}$$

上式中已经假定了 $m \geqslant 0$. 当 m 为负值时, 我们采用定义

$$\Theta_{l,-|m|} = (-1)^m \Theta_{l,|m|}, \tag{28.6}$$

换句话说, (28.5)式中略去 $(-1)^m$ 因子并把 m 改成 $|m|$ 后即得 $m<0$ 的 Θ_{lm}.

---

① 归一化条件当然不能确定周相因子的选择方式. 我们在本书中采用 (28.5) 式的定义, 从普遍的角动量相加理论看来最为自然. 它和一般采用的定义相差一个 i^l 因子. 上述选法的优点, 参考 §§60, 106 和 107 中的附注即能明白.

由此可知，角动量本征函数在数学上就是用特殊方式归一化以后的球谐函数．为参考计，我们写出上述定义下的完整表式：

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
$$=(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}, \quad (28.7)$$

特别是

$$Y_{l0}=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\theta), \quad (28.8)$$

显然，m 值反号的两个函数，存在下列关系：

$$(-1)^{l-m}Y_{l,-m}=Y_{lm}^*. \quad (28.9)$$

当 $l=0$（从而有 $m=0$）时，球谐函数变成一个常数．换句话说，角动量等于零的粒子态波函数只依赖于 r，亦即具有球对称性，这和§27中的一般论述是一致的．

当 m 值给定以后，l 可从 $|m|$ 开始依次地等于 $\mathbf{l}^2$ 的各个递增本征值．根据本征函数的一般零点原理（§21），我们可以导出这样的结论，Θ_{lm} 函数对 $l-|m|$ 个不同的 θ 角而言可以等于零；换句话说，它以球面上的 $l-|m|$ 条"纬线"为节线．如果整个角部函数中的 $e^{\pm im\varphi}$ 因子用实因子 $\cos m\varphi$ 或 $\sin m\varphi$ 来代替①，它还具有 $|m|$ 条"经线"节线；从而节线总数等于 l．

最后，我们来看一下怎样用矩阵方法算出 Θ_{lm} 函数．它和§23中计算振子波函数时所采用的做法类似．从(27.8)式 $\hat{l}_+Y_{ll}=0$ 出发，应用(26.15)式的 $\hat{l}_+$ 算符，并把它作用在下列函数上：

$$Y_{ll}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{il\varphi}\Theta_{ll}(\theta),$$

可得 Θ_{ll} 的方程式

$$\frac{d\Theta_{ll}}{d\theta}-l\cot\theta\Theta_{ll}=0,$$

① 这种函数所对应的态中没有确定的 l_z 值，但可以具有几率相等的 $\pm m$ 值．

因而 $\Theta_{ll}=$常数$\times\sin^l\theta$. 应用归一化条件求出此常数后，得

$$\Theta_{ll}=(-i)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}\frac{1}{2^l l!}\sin^l\theta. \tag{28.10}$$

其次，应用(27.12)式，我们有

$$\hat{l}_-Y_{l,m+1}=(l_-)_{m,m+1}Y_{lm}=\sqrt{(l-m)(l+m+1)}Y_{lm}.$$

重复应用此式，得

$$\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}Y_{lm}=\frac{1}{\sqrt{(2l)!}}(\hat{l}_-)^{l-m}Y_{ll}.$$

采用(26.15)式的 $\hat{l}_-$ 算符，易于把上式右边计算出来. 我们有

$$\hat{l}_-[f(\theta)e^{im\varphi}]=e^{i(m-1)\varphi}\sin^{1-m}\theta\frac{d}{d\cos\theta}(f\sin^m\theta).$$

重复应用此式，得

$$(\hat{l}_-)^{l-m}e^{il\varphi}\Theta_{ll}=e^{im\varphi}\sin^{-m}\theta\frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}}(\sin^l\theta\Theta_{ll}).$$

应用上式以及(28.10)式的 Θ_{ll}，最后可得

$$\Theta_{lm}(\theta)=(-i)^l\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\frac{1}{2^l l!\sin^m\theta}\frac{d^{l-m}}{(d\cos\theta)^{l-m}}\sin^{2l}\theta. \tag{28.11}$$

此式和(28.5)式相同.

§29. 矢量的矩阵元

我们再来考虑一个多粒子封闭系统①；设 f 为标志该系统的任一标量物理量，对应于这个量的算符为 $\hat{f}$. 任一标量对该系统的坐标系旋转而言是不变的. 因此标量算符 $\hat{f}$ 经过旋转变换后保持不变，即 $\hat{f}$ 与旋转算符相对易. 我们知道，除开一个常因子外，无

① 本节所有的结论，对辏力场中的一个粒子而言也是成立的(一般讲来，对总角动量守恒的系统而言也是成立的).

限小旋转算符等于角动量算符，故有

$$\{\hat{f}, \hat{\mathbf{L}}\} = 0 \tag{29.1}$$

根据 $\hat{f}$ 和角动量算符的可对易性可知，在 $\mathbf{L}^2$ 和 L_z 为对角的表象中，f 矩阵对下标 LM 而言也是对角的. 再则，M 仅决定于系统和坐标轴的相对取向，一个标量的值是和这个取向无关的，因此我们可以说，矩阵元 $\langle n'LM|f|nLM\rangle$ 是和 M 值无关的；n 暂时代表除 L 和 M 外确定系统状态的所有量子数. 上述论断可以根据算符 $\hat{f}$ 和 $\hat{L}_+$ 的可对易性形式地得到证明：

$$\hat{f}\hat{L}_+ - \hat{L}_+\hat{f} = 0. \tag{29.2}$$

把上式的 $n, L, M \to n', L, M+1$ 跃迁矩阵元写出来. 考虑到 $\hat{L}_+$ 算符只有一个 $n, L, M \to n, L, M+1$ 矩阵元不等于零，可得

$$\langle n', L, M+1|f|n, L, M+1\rangle\langle n, L, M+1|L_+|n, L, M\rangle$$
$$= \langle n', L, M+1|L_+|n', L, M\rangle\langle n', L, M|f|n, L, M\rangle$$

由于 L_+ 的矩阵元与指标 n 无关，我们有

$$\langle n', L, M+1|f|n, L, M+1\rangle = \langle n', L, M|f|n, L, M\rangle \tag{29.3}$$

可见 M 值不同(其它指标相同)的所有 $\langle n', L, M|f|n, L, M\rangle$ 是相等的.

如果把上述结论应用到哈密顿量本身上来，就可得出早先的结论，即定态的能量和 M 无关，也就是说，能级具有 $(2L+1)$ 重简并.

其次，设 $\mathbf{A}$ 为标志封闭系统的某一矢量物理量. 当该系统的坐标系转动后(如为无限小旋转，即用角动量算符作用后)，一个矢量的三个分量就变换成为它们之间的线性组合. 因此，$\hat{L}_i$ 算符和 $\hat{A}_i$ 算符的对易结果，必然仍得到该矢量的一些 $\hat{A}_i$ 分量. 确切的形式可以这样求出，只要注意到，在 $\mathbf{A}$ 为粒子径矢的特殊情形下，应该得到(26.4)式. 因此得出下列对易法则：

$$\{\hat{L}_i, \hat{A}_k\} = i e_{ikl}\hat{A}_l. \tag{29.4}$$

这些对易式使我们有可能对 A_x, A_y, A_z 诸分量的矩阵形式作出一系列的结论①. 首先, 我们可以求出对哪些跃迁而言矩阵元才可能不为零, 也就是求出它们的**选择定则**. 但是, 我们不准备在这里进行这种冗长的计算, 以后将会讲明(§ 107), 这些选择定则, 实际上是一个矢量的一般变换性质的直接结果, 根据变换性质, 几乎无需计算, 就可以把它求出来. 在这里我们先不加证明, 只给出这些选择定则.

所有矢量分量的跃迁矩阵元, 只有当角动量 L 的改变值不超过 1 的时候才不等于零; 即

$$L\to L \text{ 或 } L\pm 1. \tag{29.5}$$

此外还有一个附加的选择定则, 它禁止两个 $L=0$ 的态之间的跃迁; 这个附加定则, 乃是角动量 $L=0$ 的态具有完全的球对称性的直接结果.

对角动量投影值 M 而言, 它的选择定则对矢量的不同分量具有不同的结果. 这就是说, 改变 M 值的各种跃迁矩阵元中, 只有下列跃迁矩阵元有可能不等于零:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{对} & A_+=A_x+iA_y & M\to M+1, \\ \text{对} & A_-=A_x-iA_y & M\to M-1, \\ \text{对} & A_z & M\to M. \end{array}\right\} \tag{29.6}$$

此外, 尚有可能求出矢量矩阵元依赖于量子数 M 的一般公式. 这是一些经常用到的重要公式, 我们不加证明地把它写出来. 它们实际上是 § 107 中求得的(关于任意张量的) 某些更普遍公式的特殊情形.

不等于零的 A_z 矩阵元由下列公式给出:

---

① M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan 1926.

$$
\left.
\begin{aligned}
&\langle n'LM|A_z|nLM\rangle\\
&=\frac{M}{\sqrt{L(L+1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|nL\rangle,\\
&\langle n'LM|A_z|n,L-1,M\rangle\\
&=\sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|n,L-1\rangle,\\
&\langle n',L-1,M|A_z|nLM\rangle\\
&=\sqrt{\frac{L^2-M^2}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n',L-1\|A\|nL\rangle.
\end{aligned}
\right\}\tag{29.7}
$$

记号$\langle n'L'\|A\|nL\rangle$称为**约化矩阵元**，不依赖于量子数$M$①. 这些矩阵元有下列关系：

$$
\langle n'L'\|A\|nL\rangle=\langle nL\|A\|n'L'\rangle^*,\tag{29.8}
$$

这可直接根据算符$\hat{A}_z$的厄密性得出.

A_-和A_+的矩阵元也可由约化矩阵元确定. A_-的非零矩阵元为

$$
\left.
\begin{aligned}
&\langle n',L,M-1|A_-|nLM\rangle\\
&=\sqrt{\frac{(L-M+1)(L+M)}{L(L+1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|nL\rangle,\\
&\langle n',L,M-1|A_-|n,L-1,M\rangle\\
&=\sqrt{\frac{(L-M+1)(L-M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n'L\|A\|n,L-1\rangle,\\
&\langle n',L-1,M-1|A_-|nLM\rangle\\
&=-\sqrt{\frac{(L+M-1)(L+M)}{L(2L-1)(2L+1)}}\langle n',L-1\|A\|nL\rangle.
\end{aligned}
\right\}\tag{29.9}
$$

---

① (29.7)和(29.9)中出现的依赖于L的分母是和§107中采用的一般记号一致的. 写出这些分母的方便之处，可从(29.12)式(两个矢量的标积矩阵元)采取简单的形式看出来.

约化矩阵元的符号具有整体性，不像矩阵元符号那样可以分开理解[见(11.17)式后的说明].

A_+ 的矩阵元无需再写：由于 A_x 和 A_y 是实量，我们有

$$\langle n'L'M'|A_+|nLM\rangle=\langle nLM|A_-|n'L'M'\rangle^*. \tag{29.10}$$

还有一个公式，用约化矩阵元表出两个矢量A和B的标积A·B的矩阵元. 如把算符 $\hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{B}}$ 写成下列形式，可以简捷地导出

$$\hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{B}}=\frac{1}{2}(\hat{A}_+\hat{B}_-+\hat{A}_-\hat{B}_+)+\hat{A}_z\hat{B}_z. \tag{29.11}$$

矩阵 A·B(和任一个标量一样) 对 L 和 M 是对角的. 应用公式(29.7)—(29.9)，算出下列结果：

$$\langle n'LM|\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}|nLM\rangle$$

$$=\frac{1}{2L+1}\sum_{n''L''}\langle n'L\|A\|n''L''\rangle\langle n''L''\|B\|nL\rangle, \tag{29.12}$$

式中 L'' 取值 $L, L\pm1$.

为参考计，我们给出矢量L的约化矩阵元本身，比较(29.9)和(27.12)式，得

$$\left.\begin{aligned}&\langle L\|L\|L\rangle=\sqrt{L(L+1)(2L+1)},\\&\langle L-1\|L\|L\rangle=\langle L\|L\|L-1\rangle=0.\end{aligned}\right\} \tag{29.13}$$

应用中经常碰到的一个量是粒子径矢的单位矢量 n. 它的约化矩阵元可以通过例如 $n_z=\cos\theta$ 对 $m=0$ 的角动量分量的矩阵元求出来；

$$\langle l-1,0|n_z|l0\rangle=\int_0^\pi\Theta^*_{l-1,0}\cos\theta\,\Theta_{l0}\sin\theta d\theta$$

Θ_{l0} 已由(28.11)式给出. 上式积分后，得①

$$\langle l-1,0|n_z|l0\rangle=\frac{il}{\sqrt{(2l-1)(2l+1)}}.$$

$l\to l$ 的跃迁矩阵元均为零［和单粒子的任一极矢量一样，见后面(30.8)式］. 和(29.7)式比较后，得到

① 对 $d\cos\theta$ 进行 $l-1$ 次分部积分；此类积分的一般公式为(107.14)式.

$$\begin{rcases} \langle l-1\|n\|l\rangle = -\langle l\|n\|l-1\rangle = i\sqrt{l}, \\ \langle l\|n\|l\rangle = 0. \end{rcases} \qquad (29.14)$$

例　　题

把张量 $n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}$（$\mathbf{n}$ 是沿粒子径矢方向的单位矢量）对角动量绝对值给定为 l（但其方向即 l_z 不确定）的态平均化，求其结果．

解．所求的张量平均值仍为算符，这种算符可以只通过 $\hat{\mathbf{l}}$ 算符表述之．其形式为

$$\overline{n_i n_k} - \frac{1}{3}\delta_{ik} = a\left[\hat{l}_i\hat{l}_k + \hat{l}_k\hat{l}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik} l(l+1)\right];$$

这是由 $\hat{\mathbf{l}}$ 的分量所能组成的共迹为零的两秩对称张量的最一般形式．为了求出常数 a，上式可左乘 $\hat{l}_i$ 并右乘 $\hat{l}_k$（并对 i 和 k 求和）．由于 $\mathbf{n}$ 和 $\hbar\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$ 相垂直，故 $n_i\hat{l}_i = 0$（i 为叠标）．乘积 $\hat{l}_i\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_k = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2$ 可用本征值 $l^2(l+1)^2$ 代替，乘积 $\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_i\hat{l}_k$ 可用(26.7)式变换成下列形式：

$$\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_i\hat{l}_k = \hat{l}_i\hat{l}_i\hat{l}_k\hat{l}_k - ie_{ikl}\hat{l}_i\hat{l}_l\hat{l}_k = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \frac{i}{2}e_{ikl}\hat{l}_i(\hat{l}_l\hat{l}_k - \hat{l}_k\hat{l}_l) =$$

$$= (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 + \frac{1}{2}e_{ikl}e_{lkm}\hat{l}_i\hat{l}_m = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 = l^2(l+1)^2 - l(l+1)$$

（其中我们应用了 $e_{ikl}e_{mkl} = 2\delta_{im}$）．经过简单整理后，得下列结果：

$$a = \frac{-1}{(2l-1)(2l+3)}.$$

§30. 态的宇称

除了坐标系的平移和旋转不变性分别代表空间的均匀性和各向同性以外，还有一种变换可使一个封闭系统的哈密顿量保持不变．这种变换称为**反演变换**，它由所有坐标的同时变号所组成，亦即把每个坐标轴反向；右手坐标系变成左手坐标系，或者反之．哈密顿量在这种变换下的不变性代表空间的镜向反射对称性①．经

① 处于辏力场中的一个多粒子系统，它的哈密顿量对力心也有反演不变性．

典力学中，哈密顿函数对空间反演的不变性并不导致守恒律. 量子力学中情况则有所不同.

我们用符号 $\hat{P}$（因"宇称"的英文是"Parity"）代表一个反演算符，它作用在波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 上的效果是使坐标变号：

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \tag{30.1}$$

容易求出这个算符的本征值 P，它由下式确定：

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = P\psi(\mathbf{r}). \tag{30.2}$$

我们注意到，把反演算符连用两次，等于一个恒等变换：函数的宗量没有变化. 换句话说，我们有 $\hat{P}^2\psi = P^2\psi = \psi$，即 $P^2 = 1$，故

$$P = \pm 1. \tag{30.3}$$

因此，反演算符的本征函数用 $\hat{P}$ 作用后，或者根本不变，或者变一符号. 第一种情况下，波函数(及其相应的态)称为**偶的**，第二种情况下则称为**奇的**.

哈密顿量反演变换下的不变性（亦即算符 $\hat{H}$ 和 $\hat{P}$ 对易）代表了**宇称守恒律**：如果一个封闭系统的态具有确定的宇称（它是偶的或奇的），这个宇称在随后的时刻中保持不变①.

角动量算符在反演变换下也是不变的，坐标以及对坐标微商的算符都变号，结果使算符(26.2)保持不变. 换句话说，反演算符和角动量算符对易，这意味着，一个系统可以在具有确定的宇称的同时，具有确定的角动量 L 和确定的角动量分量 M. 所有那些只有 M 值不同的态都有相同的宇称；因为一个封闭系统的性质和它的空间取向无关，这可从对易式 $\hat{L}_+\hat{P} - \hat{P}\hat{L}_+ = 0$ 出发加以证明，其方法和(29.2)到(29.3)的推导方法相同.

各种物理量的矩阵元具有一定的**宇称选择定则**. 我们先来考

① 为避免误解，必须申明这是针对非相对论理论的. 在相对论理论范围内，存在着破坏宇称守恒的相互作用.

虑标量. 首先必须区分反演后保持不变的真标量和反演后变号的赝标量. 后者例如一个轴矢量和一个极矢量的标积. 一个真标量的算符 $\hat{f}$ 与 $\hat{P}$ 对易; 由于这一点, 如果 P 的矩阵是对角的, 则矩阵 f 对宇称指标也是对角的, 亦即除了 $g\to g$ 和 $u\to u$ 的跃迁外矩阵元均为零(g 和 u 分别代表偶态和奇态). 对于赝标量算符,我们有 $\hat{P}\hat{f}=-\hat{f}\hat{P}$; 算符 $\hat{P}$ 和 $\hat{f}$ 反对易. 对 $g\to g$ 跃迁而言, 此式的矩阵元为 $P_{gg}f_{gg}=-f_{gg}P_{gg}$. 由于 $P_{gg}=1$, 故 $f_{gg}=0$. 同理可得 $f_{uu}=0$. 因此, 赝标量矩阵中, 只有改变宇称的那些跃迁矩阵元才不等于零. 由此可知, 标量矩阵元的选择定则为

$$\left.\begin{array}{ll}\text{真标量} & g\to g,\ \ u\to u,\\ \text{赝标量} & g\to u,\ \ u\to g.\end{array}\right\}\qquad(30.4)$$

这些定则也可从矩阵元定义出发直接导出. 例如, 我们来考虑积分 $f_{ug}=\int\psi_u^*\hat{f}\psi_g dq$, 其中 ψ_g 是偶函数, ψ_u 是奇函数. 如果 f 是真标量, 当所有坐标变号时被积函数也随之变号; 另一方面, 积分是延及整个空间的, 不会因积分变量的更名而变化. 因此, 有 $f_{ug}=-f_{ug}$, 即 $f_{ug}=0$.

我们可以类似地导出矢量的选择定则, 此时必须记得, 普通矢量(极矢量)反演时变号, 而轴矢量(例如角动量矢量, 它是 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{r}$ 两个极矢量的矢积)反演时不变号. 求出的选择定则如下:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{极矢量} & g\to u,\ \ u\to g,\\ \text{轴矢量} & g\to g,\ \ u\to u.\end{array}\right\}\qquad(30.5)$$

我们来确定角动量为 l 的单粒子态的宇称. 反演变换 ($x\to -x$, $y\to -y$, $z\to -z$) 在球坐标中相当于下列变换:

$$r\to r,\ \ \theta\to\pi-\theta,\ \ \varphi\to\pi+\varphi.\qquad(30.6)$$

粒子波函数和角度的关系是由角动量本征函数 Y_{lm} 给出的, 其中, 除开一个这里并不重要的常数外, 具有 $P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$ 的形式. 当 φ 被 $\pi+\varphi$ 代替后, $e^{im\varphi}$ 因子乘上了一个 $(-1)^m$, 而当 θ 被 $\pi-\theta$ 代

替后，$P_l^m(\cos\theta)$变成$P_l^m(-\cos\theta)=(-1)^{l-m}P_l^m(\cos\theta)$．因此整个函数等于原函数乘以$(-1)^l$(和$m$无关，与以前所讲的一致)．这就是说，$l$值为给定的态中，其宇称为

$$P=(-1)^l. \tag{30.7}$$

我们看到，凡是l为偶数的态都是偶态，l为奇数的态都是奇态．

一个单粒子的矢量物理量只有$l\to l$或$l\pm1$的跃迁矩阵元才不等于零(§29)．记住这一点，再和矢量矩阵元的宇称改变问题联系起来，参照(30.7)式，可得如下的结论：一个单粒子的矢量矩阵元只有对下列跃迁才不等于零：

$$\left.\begin{array}{ll}\text{极矢量} & l\to l\pm1;\\ \text{轴矢量} & l\to l.\end{array}\right\} \tag{30.8}$$

§31．角动量的相加

我们来考虑一个系统，它由相互作用很弱的两个部分组成．当把相互作用全部略去后，每一部分都能满足角动量守恒律．整个系统的总角动量$\mathbf{L}$可以看作是这两个部分的角动量$\mathbf{L}_1$和$\mathbf{L}_2$之和．在下一步近似中，考虑了弱的相互作用后，$\mathbf{L}_1$和$\mathbf{L}_2$不再严格守恒，但是模量平方值的量子数L_1和L_2仍是“好的”量子数，适合于对该系统的态进行近似描述．把角动量看作经典量，我们可以这样说，在这种近似中，$\mathbf{L}_1$和$\mathbf{L}_2$只绕$\mathbf{L}$方向旋转，它们的长度保持不变．

对这样的系统，产生了角动量的“相加法则”问题：L_1和L_2给定后L的可能值是什么？角动量分量的相加法则是很明显的：由于$\hat{L}_z=\hat{L}_{1z}+\hat{L}_{2z}$，可得

$$M=M_1+M_2. \tag{31.1}$$

但对角动量平方算符，没有这样简单的关系，为了导出它们的“相加法则”，我们作如下的考虑．

如果把$\mathbf{L}_1^2, \mathbf{L}_2^2, L_{1z}, L_{2z}$取作物理量的一个完全集合①，任一态可以由$L_1, L_2, M_1, M_2$四个值确定．当$L_1$和$L_2$给定以后，$M_1$和$M_2$可以分别取$(2L_1+1)$个及$(2L_2+1)$个不同的数值，因此共有$(2L_1+1)(2L_2+1)$个不同的态具有相同的$L_1$和$L_2$值．我们令$\varphi_{L_1L_2M_1M_2}$为这种表象中的状态波函数．

如果不用以上四个量，我们也可以拿$\mathbf{L}_1^2, \mathbf{L}_2^2, \mathbf{L}^2$，$L_z$作为一个完全集．那末，每个态可以用$L_1, L_2, L, M$四个值标志之(其相应的波函数我们记作$\psi_{L_1L_2LM}$)．当$L_1$和$L_2$给定以后，必须和以前一样具有$(2L_1+1)(2L_2+1)$个不同的态，也就是说，对给定的$L_1$和$L_2$而言，$L$和$M$必须取$(2L_1+1)(2L_2+1)$对不同的数值．这些数值可以用下法确定．

把各种可能的M_1和M_2值相加起来，得到相应的各个M值，如下表所示：

M_1	M_2	M
L_1	L_2	L_1+L_2
L_1	L_2-1	L_1+L_2-1
L_1-1	L_2	
L_1	L_2-2	L_1+L_2-2
L_1-1	L_2-1	
L_1-2	L_2	
…	…	…

我们看到，对应于一个φ态(这时有一对M_1和M_2值)．M的最大可能值为$M=L_1+L_2$，ψ态中M的最大可能值，也就是L的最大可能值，因而为L_1+L_2．其次，$M=L_1+L_2-1$的φ态有两个．因此，具有这种M值的ψ态也一定有两个；其中一态的$L=$

① 以上四个量与其它量放在一起才能组成一个完全集．但是其它物理量在以下的讨论中不起作用，为表述简单计，我们可以把它们完全略去，而把以上四个量暂称为一个完全集．

L_1+L_2(以及$M=L-1$)，另一个态的 $L=L_1+L_2-1$(以及 $M=L$)．$M=L_1+L_2-2$ 的 φ 态有三个．这意味着，除了 $L=L_1+L_2$，$L=L_1+L_2-1$ 这两个值外，还会有 $L=L_1+L_2-2$ 这个值．

继续分析下去，M值每减少 1，具有给定M值的态数就增加 1．很易看出，上述情况会继续下去．直到M值等于 $|L_1-L_2|$ 为止．当M值进一步减小时，态数就不再增加，仍等于 $2L_2+1$(如果 $L_2\leqslant L_1$)．这就表明，$|L_1-L_2|$是 L 的最小可能值．因此，我们可以得出结论，L_1 和 L_2 值给定后，量子数 L 可以采取下列各种数值：

$$L=L_1+L_2,\ L_1+L_2-1,\ \cdots,\ |L_1-L_2|, \tag{31.2}$$

这里一起有 $2L_2+1$ 个不同的数值（假定 $L_2\leqslant L_1$）．容易验证此时 L、M 这一对量子数的确可取$(2L_1+1)(2L_2+1)$种不同的数值．要注意的是，如果我们不管 $2L+1$ 个不同的M值（对一个给定的L），那末，(31.2)中每一个可能的 L 值只对应于一个态．

上述结果可以用"矢量模型"直观地描述．如果令矢量 $\mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{L}_2$ 的长度为 L_1 和 L_2，则 L 的可能值可以用 $\mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{L}_2$ 矢量相加后所得的$\mathbf{L}$矢量的整数长度表示之；当 $\mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{L}_2$ 平行时，可得 L 的最大值 L_1+L_2，当 $\mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{L}_2$ 反平行时，得最小值$|L_1-L_2|$．

在角动量 L_1, L_2 及总角动量 L 都具有定值的态中，$\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{L}_2$, $\mathbf{L}\cdot\mathbf{L}_1$, $\mathbf{L}\cdot\mathbf{L}_2$等标积也都具有定值．这些定值很容易算出来．计算 $\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{L}_2$ 时，我们令 $\hat{\mathbf{L}}=\hat{\mathbf{L}}_1+\hat{\mathbf{L}}_2$，把它平方再移项后，得

$$2\hat{\mathbf{L}}_1\cdot\hat{\mathbf{L}}_2=\hat{\mathbf{L}}^2-\hat{\mathbf{L}}_1^2-\hat{\mathbf{L}}_2^2.$$

式右的算符用他们的本征值来代替，我们得到式左算符的本征值：

$$\mathbf{L}_1\cdot\mathbf{L}_2=\frac{1}{2}\{L(L+1)-L_1(L_1+1)-L_2(L_2+1)\}. \tag{31.3}$$

同理可得

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{L}_1=\frac{1}{2}\{L(L+1)+L_1(L_1+1)-L_2(L_2+1)\}. \tag{31.4}$$

现在来求“宇称的相加法则”。我们知道，由两个独立部分所组成的一个系统，它的波函数Ψ等于这两个部分的波函数Ψ_1和Ψ_2的乘积。如果后两个波函数具有相同的宇称（即当所有坐标变号时它们同时变号，或同时不变号），则整个系统的波函数显然是偶的。反之，如果Ψ_1和Ψ_2的宇称相反，则Ψ函数是奇的。这个说法可写成

$$P=P_1P_2, \tag{31.5}$$

P是整个系统的宇称，P_1和P_2分别是子系统的宇称。这个法则当然可以立刻推广到由无相互作用的任意多个部分所组成的系统中去。

特别是，如果我们考虑的是处于辏力场中的一个多粒子系统（粒子间的相互作用假定很弱），则整个系统的态宇称[见(30.7)]为

$$P=(-1)^{l_1+l_2+\cdots+l_n}. \tag{31.6}$$

我们强调指出，上式幂数中只包含角动量l_i的代数和，一般讲来，它和角动量的“矢量和”，即该系统的总角动量L，是很不一样的。

如果一个封闭系统（在内力作用下）发生分裂，它的总角动量和宇称都必须守恒。这些条件有可能使得一个系统的分裂因此成为不可能，尽管从能量角度看来这种分裂似乎是可能的。

例如，我们来考虑一个原子，处于角动量为$L=0$的偶态，并从能量角度看来，它有可能分裂成为一个自由电子和一个角动量为$L=0$并处于奇态的一个离子。但是很容易证明这样的分裂实际上是不可能的（或者说是禁戒的）。这是因为，由于角动量守恒律，这个自由电子的角动量也必须等于零，从而处于偶态[$P=(-1)^0=+1$]；而离子+自由电子系统的态将为奇态，可是该原子的初态却是偶态。

第五章　辏力场中的运动

§ 32. 辏力场中的运动

量子力学中两个相互作用粒子的运动问题，可以照经典力学中所作的那样，把它简化成为一个单粒子问题. 按 $U(r)$ 规律（r 为这两个粒子间的距离）相互作用着的两个粒子（质量分别为 m_1, m_2），其哈密顿量呈以下形式:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\triangle_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\triangle_2+U(r),\tag{32.1}$$

式中 $\triangle_1$ 和 $\triangle_2$ 分别是这两个粒子坐标的拉普拉斯算符. 我们引进新变量 $\mathbf{R}$ 和 $\mathbf{r}$，代替粒子的径矢 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$:

$$\mathbf{r}=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1,\quad \mathbf{R}=\frac{m_1\mathbf{r}_1+m_2\mathbf{r}_2}{m_1+m_2};\tag{32.2}$$

$\mathbf{r}$ 为两粒子相距的矢量，而 $\mathbf{R}$ 为质心的径矢. 经过简单计算后，可得

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\triangle_R-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+U(r)\tag{32.3}$$

式中 $\triangle_R$ 和 $\triangle$ 分别是对 $\mathbf{R}$ 和 $\mathbf{r}$ 坐标而言的拉普拉斯算符，m_1+m_2 是该系统的总质量，而 $m=m_1m_2/(m_1+m_2)$ 是**折合质量**. 由此可见哈密顿量变成了两个独立部分之和. 与此相应，我们可以把 $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ 写成 $\varphi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ 的乘积形式. 其中的 $\varphi(\mathbf{R})$ 函数描述质心的运动（如同质量为 m_1+m_2 的一个自由粒子），而 $\psi(\mathbf{r})$ 函数描述这两个粒子的相对运动[如同质量为 m 的一个粒子在辏力场 $U(r)$ 中运动].

一个粒子在辏力场中运动时薛定谔方程具有下列形式:

$$\triangle\psi+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi=0. \tag{32.4}$$

采用拉普拉斯算符在球坐标中的熟知表式，我们可以把上式写成

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]$$
$$+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]\psi=0. \tag{32.5}$$

如果在式中引入(26.16)式的角动量平方算符$\hat{\mathbf{l}}^2$，可得①

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2}\psi\right]+U(r)\psi=E\psi. \tag{32.6}$$

在辏力场中运动时，角动量是守恒的．我们来考虑角动量l及其分量m都有定值的那些定态．这两个值确定了波函数的角部．因此我们要找的(32.6)式之解具有下列形式：

$$\psi=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{32.7}$$

式中的$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是球谐函数．

由于$\hat{\mathbf{l}}^2Y_{lm}=l(l+1)Y_{lm}$，我们得到**径函数**$R(r)$的方程式：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(r)]R=0. \tag{32.8}$$

上式根本不包含数值$l_z=m$，这与能级对角动量方向的简并度为$(2l+1)$是一致的，这一点我们已经熟悉．

我们来研究波函数的径部．作下列变换

$$R(r)=\chi(r)/r, \tag{32.9}$$

(32.8)式变成下列形式：

---

① 如果引入动量的径向分量算符$\hat{p}_r$，它的形状为

$$\hat{p}_r\psi=-i\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\psi)=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)\psi,$$

则哈密顿量就可以写成下列形式：

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2+\hbar^2\hat{\mathbf{l}}^2/r^2\right)+U(r),$$

这和经典哈密顿函数的球坐标形式完全相同．

$$\frac{d^2\chi}{dr^2}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi=0 \qquad (32.10)$$

如果势场 $U(r)$ 处处有限，波函数 ψ 在整个空间也必须处处有限，包括原点在内，从而其径部 $R(r)$ 也必处处有限。根据这一点 $\chi(r)$ 在 $r=0$ 处必须等于零：

$$\chi(0)=0. \qquad (32.11)$$

如果 $r\to0$ 时势场趋向无穷大，这个条件实际上还是成立的（见§35）。

(32.10) 式在形式上等同于具有下列势场的一维运动薛定谔方程：

$$U_l(r)=U(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}, \qquad (32.12)$$

它是势能 $U(r)$ 与下式之和：

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}=\frac{\hbar^2\mathbf{l}^2}{2mr^2},$$

这个表式可以称为**离心能**。由此可见，辏力场中的运动问题，可以归结为运动区域在一边受限制的（$r=0$ 处的边界条件）一个一维运动问题。χ 函数的归一化条件也是"一维"的，由下列积分确定：

$$\int_0^\infty|R|^2r^2dr=\int_0^\infty|\chi|^2dr.$$

一边受限的一维运动，其能级是非简并的（§21）。因此我们可以这样说，如果能量已经给定，则(32.10)式之解，亦即波函数的径部，就被完全确定。如果还记得这个波函数的角部已由 l 和 m 值完全确定，我们就得到这样的结论，对辏力场中的运动讲来，它的波函数可以由 E，l 和 m 三个数值完全确定。换句话说，对这样的运动讲来，能量，角动量的平方以及角动量的 z 分量这三个量组成物理量的一个完全集。

辏力场中的运动问题归结为一维问题后，使我们有可能应用

振荡定理(见§21). 我们把具有给定 l 值的各个能量本征值(分立谱)按递增次序加以排列,给予编号数 n_r, 令最低能级的编号数为 $n_r=0$. 则 n_r 确定了波函数的径部在 r 的有限值域内所具有的节点数($r=0$ 点除外). n_r 称为**径量子数**. 对辏力场中的运动讲来, l 常常称为**角量子数**, m 则称为**磁量子数**.

对于角动量 l 值不同的各种粒子态,有一套常用符号;用下列拉丁字母标志:

$$\begin{matrix} l= & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \cdots, \\ & s & p & d & f & g & h & i & k & \cdots. \end{matrix} \tag{32.13}$$

运动于辏力场中的一个粒子,它的基态总是 s 态;因为如果 $l\neq0$, 则波函数的角部一定具有节点,但是基态波函数根本不存在节点. 我们还可以断言, l 给定后,能量的最小可能值随 l 增加. 因为角动量的存在使哈密顿量中多出一个正项 $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$, 这一项是随 l 增加的.

现在来找径函数在原点附近的形状. 此处我们假定

$$\lim_{r\to0} U(r)r^2=0. \tag{32.14}$$

我们把 $R(r)$ 表成 r 的幂级数,当 r 很小时只保留该级数的首项;换句话说,我们把 $R(r)$ 表成 $R=$ 常数 $\times r^s$ 的形式. 把它代入下列方程中:

$$d(r^2dR/dr)/dr-l(l+1)R=0,$$

这个式子是由(32.8)式乘以 r^2 后再取极限 $r\to0$ 得到的, 结果得

$$s(s+1)=l(l+1).$$

故

$$s=l \quad 或 \quad s=-(l+1).$$

$s=-(l+1)$ 这个解不满足必要条件; $r=0$ 时它变成无穷大(注意 $l\geqslant0$). 因此只留下 $s=l$ 这个解,也就是说,具有给定 l 值的状态

波函数在原点附近和 r^l 成正比：

$$R_l \approx 常数 \times r^l. \qquad (32.15)$$

粒子与原点的距离在 r 和 $r+dr$ 范围内的几率由 $r^2|R|^2$ 值确定，因而和 $r^{2(l+1)}$ 成正比．可见 l 值愈大，这个几率在原点愈快地趋于零．

§33. 球　面　波

平面波

$$\psi_{\mathbf{p}} = 常数 \times e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}$$

描述一个定态，该态中一个自由粒子具有确定的动量 $\mathbf{p}$（以及确定的能量 $E=p^2/2m$）．现在考虑自由粒子的另一种定态，该态中，不但具有确定的能量值，而且具有确定的角动量绝对值及其分量值．为方便计，我们引入波数 k 代替能量：

$$k = p/\hbar = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \qquad (33.1)$$

角动量为 l 而其投影值为 m 的状态波函数具有下列形式：

$$\psi_{klm} = R_{kl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (33.2)$$

其中的径函数由下式确定：

$$R''_{kl} + \frac{2}{r}R'_{kl} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{kl} = 0 \qquad (33.3)$$

[即(32.8)式中 $U(r)\equiv 0$]．连续谱（对 k 而言）的 ψ_{klm} 波函数满足下列正交归一化条件：

$$\int \psi^*_{k'l'm'}\psi_{klm}dV = \delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta\left(\frac{k'-k}{2\pi}\right).$$

对不同的 l，l' 和不同的 m，m' 而言的正交性有角部函数加以保证．径函数则必须按下列条件归一化

$$\int_0^\infty r^2 R_{k'l}R_{kl}dr = \delta\left(\frac{k'-k}{2\pi}\right) = 2\pi\delta(k'-k), \qquad (33.4)$$

如果我们不是按“$k/2\pi$ 标度”归一化，而是按“能量标度”亦即按下列条件归一化：

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{E'l} R_{El} dr = \delta(E'-E),$$

那末，按照一般公式(5.14)，我们有

$$R_{El} = R_{kl}\sqrt{\frac{1}{2\pi}\frac{dk}{dE}} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2\pi k}} R_{kl} \tag{33.5}$$

$l=0$ 时，(33.3)式可写成

$$\frac{d^2(rR_{k0})}{dr^2} + k^2 r R_{k0} = 0;$$

上式之解，当 $r=0$ 时取有限值并满足归一化条件(33.4)者[参考(21.9)式]，呈以下形式：

$$R_{k0} = 2\frac{\sin kr}{r}. \tag{33.6}$$

求解 $l\neq 0$ 的(33.3)式时，我们作下列替换：

$$R_{kl} = r^l \chi_{kl}. \tag{33.7}$$

对 χ_{kl} 我们有方程式

$$\chi''_{kl} + 2(l+1)\chi'_{kl}/r + k^2\chi_{kl} = 0.$$

如果上式对 r 求微商，我们得

$$\chi'''_{kl} + \frac{2(l+1)}{r}\chi''_{kl} + \left[k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2}\right]\chi'_{kl} = 0.$$

作替换 $\chi'_{kl} = r\chi_{k,l+1}$，上式变成

$$\chi''_{k,l+1} + \frac{2(l+2)}{r}\chi'_{k,l+1} + k^2\chi_{k,l+1} = 0,$$

这实际上正好是 $\chi_{k,l+1}$ 本来应该满足的方程式. 可见相邻的 χ_{kl} 函数满足下列关系：

$$\chi_{k,l+1} = \chi'_{kl}/r, \tag{33.8}$$

从而有

$$\chi_{kl}=\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\chi_{k0},$$

其中的$\chi_{k0}=R_{k0}$已由(33.6)式所确定（该表式当然可以乘一任意常数）.

就这样，我们最后求得的一个自由运动粒子的径函数具有如下的表式：

$$R_{kl}=(-1)^l\frac{2r^l}{k^l}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{\sin kr}{r}\tag{33.9}$$

[因子k^{-l}是为归一化目的而引进的（见后）而$(-1)^l$是为方便而引进的]. 函数(33.9)可用半整数阶的贝塞耳函数表成

$$R_{kl}=\sqrt{\frac{2\pi k}{r}}J_{l+1/2}(kr)=2kj_l(kr),\tag{33.10}$$

其中

$$j_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+1/2}(x)\tag{33.11}$$

称为**球贝塞耳函数**①.

为了求得径函数(33.9)式在远距离处的渐近表式，我们注意到，$r\to\infty$时衰减得最慢的那一项，可由对$\sin kr$求微商l次后求得. 由于每进行一次$-d/dr$的微商，正弦函数的宗量增加$-\frac{1}{2}\pi$，故得下列渐近表式：

$$R_{kl}\approx\frac{2\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)}{r}.\tag{33.12}$$

§21中已经解释过，R_{kl}函数可以利用它的渐近表式加以归

---

① 前几个函数为

$$j_0=\frac{\sin x}{x},\quad j_1=\frac{\sin x}{x^2}-\frac{\cos x}{x},\quad j_2=\left(\frac{3}{x^3}-\frac{1}{x}\right)\sin x-\frac{3\cos x}{x^2}$$

有时也采用另外的定义，使这些函数乘以x倍.

一化．把渐近式(33.12)与(33.6)式中的归一化函数 R_{k0} 相比较，可以看出 (33.9) 式中所用的系数使得 R_{kl} 函数实际上已经归一化．

在原点附近(r 很小)，把 $\sin kr$ 展成级数，求微商后，只保留 r 的最低幂次项，得①

$$\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{\sin kr}{r}\approx(-1)^l\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{k^{2l+1}r^{2l}}{(2l+1)!}$$
$$=(-1)^l k^{2l+1}/(2l+1)!!$$

故 R_{kl} 函数在原点附近具有下列形式：

$$R_{kl}=\frac{2k^{l+1}}{(2l+1)!!}r^l. \tag{33.13}$$

这和(32.15)的一般结论相符合．

某些问题(散射理论)中，需要考虑的波函数不满足通常的有限性条件，而是对应于流向或流出原点的粒子束．要求得描述角动量 $l=0$ 的这些粒子束的波函数，可以把(33.6)式中的"球驻波"解换成以下形式的球出射波解 R_{k0}^+，或球入射波解 R_{k0}^-：

$$R_{k0}^{\pm}=\frac{A}{r}e^{\pm ikr}. \tag{33.14}$$

在角动量 l 不等于零的一般情形下，我们求得的(33.3)式之解具有以下形式：

$$R_{kl}^{\pm}=(-1)^l A\frac{r^l}{k^l}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{e^{\pm ikr}}{r}. \tag{33.15}$$

这些函数可以用汉克耳函数表出如下：

$$R_{kl}^{\pm}=\pm iA\sqrt{\frac{k\pi}{2r}}H_{l+\frac{1}{2}}^{(1,2)}(kr) \tag{33.16}$$

+号和－号分别针对第一类和第二类汉克耳函数．

---

① 记号 $(2l+1)!!=1\cdot3\cdots(2l+1)$，表示同字称的所有整数相乘直到包括 $2l+1$ 为止．

这些函数的渐近式为

$$R_{kl}^{\pm}\approx Ae^{\pm i(kr-l\pi/2)}/r, \tag{33.17}$$

在原点附近，具有形式

$$R_{kl}^{\pm}\approx A\frac{(2l-1)!!}{k^l}r^{-l-1}. \tag{33.18}$$

我们把这些函数这样归一化，使它们对应于每单位时间只放出(或吸收)一个粒子. 为此我们注意到, 远距离处的球面波在任一小间隔内可以看作一个平面波, 其中的几率流密度等于 $j=v\psi\psi^*$, 式中 $v=k\hbar/m$ 为粒子的速度. 归一化条件由 $\oint jdf=1$所确定, 式中的积分是在一个半径 r 很大的球面上计算的, 也就是说, $\int jr^2do=1$, 其中的 do 为立体角元. 如果角部函数已按以前方式归一化, 则径函数中的系数 A 必须等于

$$A=\frac{1}{\sqrt{v}}=\sqrt{\frac{m}{k\hbar}}. \tag{33.19}$$

有一个类似于(33.12)式的渐近式, 这种表式不但对自由运动的径向波函数能够成立, 而且对在远处消失得足够快的任意场①中的运动(具有正能量)也能成立. 在远距离处, 我们可以把薛定谔方程中的势场和离心能全部略去, 留下以下的近似方程:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(rR_{kl})}{dr^2}+k^2R_{kl}=0.$$

这个方程的通解为

$$R_{kl}\approx\frac{2\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right)}{r}, \tag{33.20}$$

其中的 δ_l 是一个常数, 称为相移. 式中所选的常因子使得波函数

---

① 我们将在 § 124 中指出, 该势场应比 $1/r$ 消失得快.

已经按"$k/2\pi$ 标度"归一化①，常数相移 δ_l 是由边界条件确定的($r\to 0$ 时 R_{kl} 为有限)；它不能用一般方式算出，而要从精确的薛定谔方程式中解出来．这个相移 δ_l 当然是 l 和 k 的函数，并且是连续谱本征函数的一个重要特性．

例　　题

1．角动量为 $l=0$ 的一个粒子在下列球对称方势阱中运动．试求其能级：$r<a$ 时 $U(r)=-U_0$，$r>a$ 时 $U(r)=0$．

解． $l=0$ 的波函数只依赖于 r．阱内的薛定谔方程呈以下形式：

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)+k^2\psi=0,\quad k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0-|E|)}.$$

$r=0$ 处取有限值的解为

$$\psi=A\frac{\sin kr}{r}.$$

$r>a$ 时，方程式为

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)-\kappa^2\psi=0,\quad \kappa=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E|}.$$

无穷远处等于零的解为

$$\psi=A'e^{-\kappa r}/r.$$

由 $r\psi$ 的对数导数在 $r=a$ 处的连续条件给出：

$$k\cot ka=-\kappa=-\sqrt{\left(\frac{2mU_0}{\hbar^2}-k^2\right)},\tag{1}$$

或

$$\sin ka=\pm ka\sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2U_0}}.\tag{2}$$

这个式子以隐函数的形式确定了欲求的能级[按(1)式，上式根号前所取的符号必须使 $\cot ka<0$]．其中的第一个能级 ($l=0$) 也就是所有能级中最深的

---

① 正弦函数的宗量中加有 $-\frac{1}{2}l\pi$ 一项，其目的是使 δ_l 当势场消失时满足 $\delta_l=0$．由于波函数的正负号一般讲来是无所谓的，δ_l 只能确定到相差一个 $n\pi$（不是 $2n\pi$）为止，因此常令 δ_l 之值介于 0 和 π 之间．

能级(见 § 32)，对应于该粒子的基态.

如果阱深 U_0 足够小，负能级就不存在，粒子就不能在阱内"逗留"．这一点，用以下的作图法容易从(2)式中看出来．方程式 $\pm\sin x=\alpha x$ 的根，可以用直线 $y=\alpha x$ 和曲线 $y=\pm\sin x$ 的交点给出，我们应该只取 $\cot x<0$ 的那些交点；$y=\sin x$ 曲线中的这一有关部分在图 9 中用实线画出．我们看到，

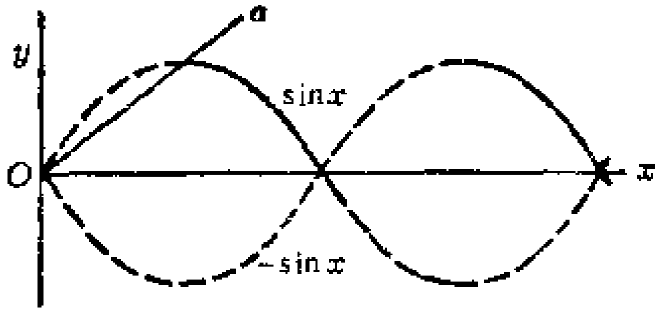


图 9

如果 α 足够大(U_0 足够小)，这样的交点不能存在．当 $y=\alpha x$ 直线处于 Oa 位置时，即 $\alpha=2/\pi$ 时，在 $x=\frac{1}{2}\pi$ 处出现第一个交点．令 $\alpha=\hbar/\sqrt{2ma^2U_0}$，$x=ka$. 我们就可以求得只有一个负能级时的最小阱深:

$$U_{0,\min}=\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}. \tag{3}$$

$U_{0,\min}$ 愈大，势阱半径 a 就愈小．第一个能级 E_1 开始出现时所在的位置由 $ka=\frac{1}{2}\pi$ 确定，此时 $E_1=0$．当阱深进一步增加时，基态能级 E_1 下降．当差值 $\Delta=(U_0/U_{0,\min})-1$ 很小时，有

$$-E_1=(\pi^2/16)U_{0,\min}\Delta^2 \tag{4}$$

2．试求：在一个很深的球势阱中($U_0\gg\hbar^2/ma^2$)，角动量 l 值不同的各个能级的排列次序(W. Elsasser, 1933).

解 当 $U_0\to\infty$ 时，阱边的条件要求 ψ 趋于零(参考 § 22)．把阱内的径向波函数写成(33.10)的形式，可得下列方程

$$J_{l+\frac{1}{2}}(ka)=0,$$

当 l 取不同值时上式的各个根就确定了阱底以上各能级的位置 ($\hbar^2k^2/2m=U_0-|E|$)．从基态开始它们的排列次序如下:

$$1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 1h, 3s, 2f, \cdots.$$

字母前的数字标志 l 值相同的能级的出现次序①.

3. 试求：当阱深 U_0 逐渐增加时，不同 l 值的各种能级的先后出现次序.

解. 每当一个新能级开始出现时，它的能量 $E=0$. 此时的阱外波函数为 $R_l=$常数$\times r^{-(l+1)}$，满足 $r\to\infty$ 时 $R_l\to 0$ 的条件[方程式(33.3)当 $k=0$ 时之解]. 根据阱边上 R_l 和 R_l' 的连续性，特别是微商 $(r^{l+1}R_l)'$ 的连续性，可得阱内波函数在这种情形下所满足的条件：

$$r=a\text{ 时，}(r^{l+1}R_l)'=0,$$

这个条件等价②于 $r=a$ 时的 $R_{l-1}=0$，再按(33.10)式，得下列方程

$$J_{l-\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{\hbar}\sqrt{2mU_0}\right)=0;$$

$l=0$ 时，$J_{l-\frac{1}{2}}$ 函数应换成余弦函数. 由上式可得 U_0 逐渐增大时各个新能级的先后出现次序，如下所示：

$$1s,\ 1p,\ 1d,\ 2s,\ 1f,\ 2p,\ 1g,\ 2d,\ 3s,\ 1h,\ 2f,\ \cdots.$$

注意，它和深阱中能级排列次序的差别，仅出现在相当高的能级中.

4. 求一空间振子$\left(\text{势场 } U=\frac{1}{2}m\omega^2r^2 \text{ 中的一个粒子}\right)$的能级，并求它的简并度，以及相应定态中轨道角动量的各种可能值.

解. 在 $U=\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$ 势场中的单粒子薛定谔方程，能用分离变量法归结为三个线性振子方程，故其能级为

$$E=\hbar\omega\left(n_1+n_2+n_3+\frac{3}{2}\right)\equiv\hbar\omega\left(n+\frac{3}{2}\right).$$

第 n 个能级的简并度，等于把 n 分割成三个正整数(包括零)之和时所应具有的各种不同分割方法的总数③；它等于

---

① 这种记号对原子核中的粒子能级讲来经常采用(见 § 118).

② 按(33.7)(33.8)式，我们有 $(r^{-l}R_l)'=r^{-l}R_{l+1}$. 由于 l 换成 $-l-1$ 时方程式(33.3)保持不变，我们就有 $(r^{l+1}R_{-l-1})'=r^{l+1}R_{-l}$. 最后，由于 R_{-l} 和 R_{l-1} 满足同一方程，从而得

$$(r^{l+1}R_l)'=r^{l+1}R_{l-1}$$

这就是题中所用的式子.

③ 换句话说，这就是把 n 个相同的球分配到三个匣子里有多少种不同的分配方法的总数.

$$\frac{(n+1)(n+2)}{2}.$$

定态波函数为

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}=\text{常数}\times e^{-\alpha^2 r^2/2}H_{n_1}(\alpha x)H_{n_2}(\alpha y)H_{n_3}(\alpha z), \tag{1}$$

其中的 $\alpha=\sqrt{m\omega/\hbar}$($m$ 为该粒子质量). 当坐标反号时, H_n 多项式变成 $(-1)^n H_n$. 故函数(1)的宇称为 $(-1)^{n_1+n_2+n_3}=(-1)^n$. 把满足 $n_1+n_2+n_3=n$ (n 为给定)的各个 $\psi_{n_1 n_2 n_3}$ 函数加以线性组合后, 可以组成以下一套函数:

$$\psi_{nlm}=\text{常数}\times e^{-\alpha^2 r^2/2}r^l Y_{lm}(\theta,\varphi)\, F\left(-\frac{1}{2}n-\frac{1}{2}l,\ l+\frac{3}{2}, \alpha^2 r^2\right), \tag{2}$$

其中的 $|m|=0, 1, \cdots, l$, 而 l 当 n 为偶数时可取 $0, 2, \cdots, n$ 诸值, 当 n 为奇数时可取 $1, 3, \cdots, n$ 诸值. 这是由于函数组(1)的宇称为 $(-1)^n$, 而函数组(2)的宇称为 $(-1)^l$, 这两个宇称必须相同. 这就确定了所考虑能级中轨道角动量所能采取的各种可能值.

因此, 空间振子的能级次序(采用题 2 题 3 中所用的记号)如下:

$$(1s), (1p), (1d, 2s), (1f, 2p), (1g, 2d, 3s), \cdots.$$

括号中包括了同一能级的各种简并态①.

§ 34. 平面波的分解

考虑一个自由粒子, 沿 z 轴的正方向以给定的动量值 $p=k\hbar$ 运动. 这种粒子的波函数呈以下形式:

$$\psi=\text{常数}\times e^{ikz}.$$

我们来把这个函数展成自由运动的角动量本征函数 ψ_{klm}. 由于所考虑的态中能量具有定值 $k^2\hbar^2/2m$, 显然, 欲求的展式中只能出现具有上述 k 值的各种函数. 此外, 由于 e^{ikz} 函数对 z 轴具有轴对称性, 它的展式中只能包含与 φ 角无关的函数, 即 $m=0$ 的各种函数. 因此一定有

$$e^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}a_l\psi_{kl0}=\sum_{l=0}^{\infty}a_l R_{kl}Y_{l0}$$

---

① 注意角动量 l 值不同的能级相互简并; 见 § 36 末段的附注.

其中的 a_l 是一些常数．把(28.8)和(33.9)式的 Y_{l0} 和 R_{kl} 函数代入上式，我们得

$$e^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}C_l P_l(\cos\theta)\left(\frac{r}{k}\right)^l\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{\sin kr}{kr},\quad (z=r\cos\theta).$$

其中的 C_l 是另一些常数．上式两边都展成 r 的幂级数后，再比较 $(r\cos\theta)^n$ 前面的系数，就可以把这些常数求出来．对上式的右边讲来，$(r\cos\theta)^n$ 只包含在第 n 个求和项中；因为 $l>n$ 时，径函数的展式是从 r 的更高幂次开始的，而当 $l<n$ 时，$P_l(\cos\theta)$ 多项式中只含 $\cos\theta$ 的较低次幂．$P_l(\cos\theta)$ 中 $\cos^l\theta$ 一项的系数为 $(2l)!/2^l(l!)^2$［见(c.1)式］．再用(33.13)式，可得上式右边展开式中的欲求项为

$$(-1)^l C_l\frac{(2l)!}{2^l(l!)^2}\frac{(kr\cos\theta)^l}{(2l+1)!!}.$$

上式左边(在 $e^{ikr\cos\theta}$ 的展式中)的对应项为

$$(ikr\cos\theta)^l/l!.$$

以上两项相等，我们求得 $C_l=(-i)^l(2l+1)$．因此最后求得的展式为

$$e^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}(-i)^l(2l+1)P_l(\cos\theta)\left(\frac{r}{k}\right)^l\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)^l\frac{\sin kr}{kr}.\tag{34.1}$$

此式在远距离处呈下列渐近形式：

$$e^{ikz}\approx\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty}i^l(2l+1)P_l(\cos\theta)\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right).\tag{34.2}$$

(34.1)式中，z 轴沿着平面波波矢 $\mathbf{k}$ 的方向．这个表式可以写成更一般的形式，使它与坐标轴的选取无关．为此必须应用球谐函数相加定理［见(c.11)］，用 $\mathbf{k}$ 方向和 $\mathbf{r}$ 方向(两者的夹角为 θ)的球谐函数表出多项式 $P_l(\cos\theta)$．结果为

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}i^l j_l(kr)Y_{lm}^*(\mathbf{k}/k)Y_{lm}(\mathbf{r}/r). \qquad (34.3)$$

$j_l(kr)$函数[由(33.11)式定义]只依赖于乘积kr,使得上式明显地对称于矢量 **k** 和 **r**；两个球谐函数中，不论哪个取复共轭都毫无关系.

我们把 e^{ikz} 归一化成几率流密度等于 1 的波函数，使它对应于这样一股粒子流，该粒子流平行于 z 轴，每单位时间内有一个粒子穿过一个单位面积．这样的归一化波函数为

$$\psi=v^{-\frac{1}{2}}e^{ikz}=\sqrt{\frac{m}{k\hbar}}e^{ikz}, \qquad (34.4)$$

其中 v 为该粒子的速度；见(19.7)．(34.1)式两边各乘$\sqrt{m/k\hbar}$并在式右引进归一化的 $\psi_{klm}^{\pm}=R_{kl}^{\pm}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 函数后，我们得

$$\psi=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{\pi(2l+1)}\frac{1}{ik}(\psi_{kl0}^{+}-\psi_{kl0}^{-}).$$

按照一般规则，这个展式中 ψ_{kl0}^{-}(或 ψ_{kl0}^{+}) 前面的系数的模量平方值，等于汇于原点(或从原点发出)的粒子流中一个粒子具有角动量 l(相对于原点)的几率．由于波函数 $v^{-\frac{1}{2}}e^{ikz}$ 相当于流量密度为 1 的粒子流，这个“几率”就具有面积的量纲；它可以直观地解释成角动量为 l 的粒子所应通过的那个“截面”(在 xy 平面内)的面积．用 σ_l代表这个量，我们有

$$\sigma_l=\pi(2l+1)/k^2. \qquad (34.5)$$

l 值很大时，在Δl区间内(此时有 $1\ll\Delta l\ll l$)的截面之和等于

$$\sum_{\Delta l}\sigma_l\approx\frac{\pi}{k^2}2l\Delta l=2\pi\frac{l\hbar^2}{p^2}\Delta l.$$

把角动量的经典表式 $\hbar l=\rho p$ 代入(ρ 称为碰撞参量)，上式变成

$$2\pi\rho\Delta\rho,$$

就与经典结果相一致. 这样的结果并不是偶然的；以后将看到，l 值很大时，运动是准经典的(见 § 49).

§ 35. 粒子向力心的"坠落"

为了揭示量子力学运动的某些特性，我们来考察一种有益的情况，尽管这种情况本身并没有直接的物理意义：设有一粒子运动于某一势场中，该场在某点(原点)按 $U(r)\approx-\beta/r^2(\beta>0)$ 的规律趋向无穷大；场在远离原点处的形状，我们不予考虑. 我们在 § 18 中已经看到，这样的情况，是介于通常的定态运动和粒子向力心的"坠落"这两种情况之间的.

在原点附近，薛定谔方程现在变成

$$R''+2R'/r+\gamma R/r^2=0 \tag{35.1}$$

[$R(r)$ 为波函数的径部]，式中引进了下列常数：

$$\gamma=\frac{2m\beta}{\hbar^2}-l(l+1), \tag{35.2}$$

并且已经略去了幂次低于 $1/r$ 的所有各项；能量 E 的数值假定是有限的，因而含 E 之项亦已在方程中略去.

我们假定 R 的形状为 $R\sim r^s$；则可得出 s 的一个二次方程：

$$s(s+1)+\gamma=0,$$

它有以下两个根：

$$s_1=-\frac{1}{2}+\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\gamma\right)},\quad s_2=-\frac{1}{2}-\sqrt{\left(\frac{1}{4}-\gamma\right)}. \tag{35.3}$$

为了进一步研究这个问题，最好采用以下的步骤. 我们先绕原点划出一个半径为 r_0 的小区域，并用常数 $-\gamma/r_0^2$ 代替这个区域内的 $-\gamma/r^2$ 函数. 然后把这个"截断"场中的波函数求出来，再来研究过渡到极限情形 $r_0\to0$ 时能得什么结果.

我们先假定 $\gamma<\frac{1}{4}$. 此时 s_1 和 s_2 都是负实数，并且 $s_1>s_2$，

对 $r>r_0$ 而言，薛定谔方程的通解具有下列形式(我们永远限于 r 很小时的情形)：

$$R=Ar^{s_1}+Br^{s_2}, \tag{35.4}$$

A 和 B 都是常数．当 $r<r_0$ 时，方程

$$R''+2R'/r+\gamma R/r_0^2=0$$

之解如果在原点取有限值，则此解的形式为

$$R=C\frac{\sin kr}{r},\quad k=\sqrt{\gamma}/r_0. \tag{35.5}$$

在 $r=r_0$ 处，R 函数及其导数 R' 必须连续．这两个连续条件中的一个条件，最好改为 rR 的对数导数的连续性条件．由此得出下列式子：

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1}+B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1+1}+Br_0^{s_2+1}}=k\cot kr_0$$

或

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1}+B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1}+Br_0^{s_2}}=\sqrt{\gamma}\cot\sqrt{\gamma}.$$

从上式解出的比值 B/A 呈以下的形式：

$$B/A=\text{常数}\times r_0^{s_1-s_2}. \tag{35.6}$$

现在让 $r_0\to 0$，我们发现 $B/A\to 0$(注意 $s_1>s_2$)．由此可见，对薛定谔方程(35.1)的两个在原点处发散的解讲来，我们应该选取发散得较慢的那个解：

$$R=A/r^{|s_1|}. \tag{35.7}$$

现在设 $\gamma>\frac{1}{4}$．此时 s_1 和 s_2 都成为复数：

$$s_1=-\frac{1}{2}+i\sqrt{\left(\gamma-\frac{1}{4}\right)},\quad s_2=s_1^*.$$

重复以上的分析，结果仍得 (35.6)式，把 s_1 和 s_2 的值代入以后得到

$$B/A = 常数 \times r_0^{i\sqrt{(4\gamma-1)}}. \tag{35.8}$$

过渡到极限情形 $r_0 \to 0$ 时，上式并不趋向任何固定的极限值，可见不可能直接过渡到极限. 采用(35.8)式，则实解的一般形式可以写成

$$R = 常数 \times r^{-\frac{1}{2}} \cos\left(\sqrt{\left(\gamma - \frac{1}{4}\right)} \log \frac{r}{r_0} + 常数\right). \tag{35.9}$$

这个函数所具的零点数随 r_0 的减小而无限增多. 一方面，由于(35.9)式对具有任意有限能量值 E 的波函数（指 r 很小时的波函数）讲来都能成立，另一方面，基态波函数是根本没有零点的，我们就可以得出这样的推论，该场中粒子的"基态"对应于能量 $E = -\infty$. 对分立谱的任一状态讲来，粒子主要是在 $E>U$ 的空间区域内. 因此，当 $E\to-\infty$ 时，该粒子处在原点附近的无限小区域内，这就是说，该粒子"落"入力心.

粒子开始"落"入力心的"临界"场 U_{cr} 相当于 $\gamma = \frac{1}{4}$. U_{cr} 中 $-1/r^2$ 前面的最小系数可以从 $l=0$ 的(35.2)式得出，即

$$U_{cr} = -\hbar^2/8mr^2. \tag{35.10}$$

由(35.3)式可以看出(式中的 s_1)，薛定谔方程允许解(在 $U\sim 1/r^2$ 的附近）的发散程度在 $r\to0$ 时不快于 $1/\sqrt{r}$. 如果 $r\to0$ 时该势场比 $1/r^2$ 更慢地趋向无穷大，则在原点附近的薛定谔方程中，$U(r)$ 与其它项相比可以略去不计，从而得到和自由运动相同的解答，即 $\psi\sim r^l$（见§33）. 最后，如果势场比 $1/r^2$ 更快地趋向无穷大（按 $-1/r^s$ 规律，$s>2$)，那末，原点附近的波函数就和 $r^{\frac{1}{4}s-1}$ 成正比（见§49例题）. 在所有以上情况下，乘积 $r\psi$ 在 $r=0$ 点都趋于零.

其次，我们来研究场在无穷远处按 $U\approx-\beta/r^2$ 的规律消失并在原点附近具有任意形式时，薛定谔方程之解所具有的性质. 我

们首先假定 $\gamma<\frac{1}{4}$. 容易证明这种情形下只能存在有限多个负能级[①]. 实际上，能量 $E=0$ 时，薛定谔方程在远距离处呈(35.1)形式，它的通解为(35.4)式. 可是 (35.4) 式的函数是没有零点的($r\neq0$ 时)；因此，径向波函数的所有零点都位于有限距离内，它们的总数是有限的. 换句话说，分立谱的终止能级 $E=0$ 的编号数是一个有限值.

另一方面，如果 $\gamma>\frac{1}{4}$，分立谱就含无穷多个负能级. 实际上，$E=0$ 的状态波函数在远距离处呈 (35.9) 形式，具有无穷多个零点，从而编号数永远是无穷大.

最后，设场在整个空间内呈 $U=-\beta/r^2$ 形式. 如果 $\gamma>\frac{1}{4}$，该粒子就"落"入力心，如果 $\gamma<\frac{1}{4}$，则完全不存在负能级. 实际上，此时 $E=0$ 的状态波函数在整个空间内呈(35.7)形式；这个式子，在有限距离内没有零点，亦即它对应于最低的能级(对给定的 l 而言).

§ 36. 库伦场中的运动(球坐标)

辏力场运动中一个极重要的情形是库伦场中的运动

$$U=\pm\alpha/r$$

(其中 α 是一个正的常数). 我们先考虑库伦引力场，因而写成 $U=-\alpha/r$. 根据以前讲过的一般考虑，显然负能量本征值呈分立谱(具有无穷多个能级)，正能量本征值呈连续谱.

(32.8)的径函数方程呈以下形式:

① 这里已经假定了 r 很小时该场中的粒子不会"落"入力心.

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}R+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{\alpha}{r}\right)R=0. \qquad (36.1)$$

如果我们考虑的是两个相吸粒子的相对运动，m 应取折合质量.

在涉及库伦场的计算中，最好采用一种特殊的单位制代替通常的单位制，我们称它为**库伦单位制**. 这种单位制中的质量、长度和时间的量度单位分别为

$$m, \frac{\hbar^2}{m\alpha}, \frac{\hbar^3}{m\alpha^2}.$$

所有其它单位都可以从以上三个单位导出；例如能量的单位为

$$\frac{m\alpha^2}{\hbar^2}.$$

在本节及下节中，我们都采用这种单位制(除非作特殊声明)①.

(36.1)式在新单位制中变成

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}R+2\left(E+\frac{1}{r}\right)R=0. \qquad (36.2)$$

分　立　谱

引入下列新量代替参量 E 和变量 r:

$$n=1/\sqrt{(-2E)}, \quad \rho=2r/n. \qquad (36.3)$$

E 为负值时，n 是一个正实数. (36.2)式作(36.3)式的替代后呈下列形式:

---

① 如令 $m=9.11\times10^{-28}$ 克为电子的质量，并令 $\alpha=e^2$(e 为电子的电荷)，则库伦单位制就和原子单位制一致. 长度的原子单位为

$$\hbar^2/me^2=0.529\times10^{-8} \text{ 厘米}$$

(称为玻尔半径). 能量的原子单位为

$$me^4/\hbar^2=4.36\times10^{-11} \text{ 尔格}=27.21 \text{ 电子伏特}.$$

取这个单位的一半，称为1里德伯(rydberg). 电荷的原子单位为 $e=4.80\times10^{-10}$ 静电单位. 在原式中形式地令 $e=m=\hbar=1$，我们就得到原子单位制中的各个公式. 对于 $\alpha=Ze^2$，库伦单位就和原子单位不同.

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left[-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0 \qquad (36.4)$$

(撇号代表对 ρ 微商).

ρ 很小时, 满足有限性条件之解与 ρ^l 成正比[见(32.15)式]. ρ 很大时, 要计算 R 的渐近行为, 我们可在(36.4)式中略去含有 $1/\rho$ 和 $1/\rho^2$ 之项, 得下列方程:

$$R''=\frac{1}{4}R,$$

故 $R=e^{\pm\frac{1}{2}\rho}$. 我们只对无穷远处等于零的解感兴趣, 可见, ρ 很大时, 这个解应按 $e^{-\frac{1}{2}\rho}$ 的规律递减.

据此我们很自然地作下列替代:

$$R=\rho^l e^{-\frac{1}{2}\rho}w(\rho), \qquad (36.5)$$

此时, (36.4)式变成

$$\rho w''+(2l+2-\rho)w'+(n-l-1)w=0. \qquad (36.6)$$

此式之解在无穷远处应该不比 ρ 的任意有限次幂发散得更快. 而当 $\rho=0$ 时应该等于一个有限值. 满足后一条件之解为下列合流超几何函数:

$$w=F(-n+l+1, 2l+2, \rho) \qquad (36.7)$$

(见数学附录 § d)①. 满足无穷远处条件之解, 要求 (36.7)式中的 $-n+l+1$ 只能取负整数(或零), 此时, (36.7)式所示的函数变成一个 ρ 的 $n-l-1$ 次多项式. 否则(36.7)式在无穷远处将按 e^ρ 方式发散[见(d.14)式].

由此得出结论, n 必须是一个正整数, 对给定的 l 而言, 必须有

$$n\geqslant l+1. \qquad (36.8)$$

① (36.6)式的第二种解当 $\rho\to 0$ 时按 ρ^{-2l-1} 方式发散.

忆及(36.3)式中参量 n 的定义,我们得到

$$E=-1/2n^2,\quad n=1,2,\cdots, \tag{36.9}$$

这就解决了库伦场中分立谱的能级问题. 我们看到, 在零与基态能级 $E_1=-\frac{1}{2}$ 之间, 存在着无穷多个能级. 相邻能级的间距随 n 的增大而递减; 这些能级愈来愈密地挤向 $E=0$ 的能级, 在 $E=0$ 处,分立谱宣告终止而转为连续谱. 在通常的单位制中,(36.9)式呈下列形式①:

$$E=-\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2n^2}. \tag{36.10}$$

整数 n 称为**主量子数**. § 32 中定义的径量子数等于

$$n_r=n-l-1.$$

主量子数的数值给定后, l 可取以下各种数值:

$$l=0,1,\cdots,n-1, \tag{36.11}$$

即 l 可取 n 个不同的数值. (36.9) 的能量表式中只出现 n. 因此, n 相同 l 不同的各种态具有相同的能量值. 由此可见, 每一个本征值, 不但对磁量子数 m 而言(这是任意辏力场所共有的)而且对 l 而言都是简并的. 后一种简并(称为**偶然简并或库伦简并**) 是库伦场特有的性质. 我们知道, 对每一个 l 值而言, 有 $(2l+1)$ 个不同的 m 值. 因此第 n 个能级的简并度等于

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2. \tag{36.12}$$

定态波函数是由(36.5)和(36.7)式确定的. 合流超几何函数的两个参量都为整数时, 除开一个因子外, 等于**广义拉盖尔函数**

---

① 在量子力学出现之前的 1913 年, N. 玻尔首先得到(36.10)式. 量子力学中, 泡利于 1926 年运用矩阵方法得到此式, 几个月后, 薛定谔(运用波动方程)又求出此式.

(见数学附录 § d)，故

$$R_{nl}=\text{常数}\times\rho^{l}e^{-\frac{1}{2}\rho}L_{n+l}^{2l+1}(\rho).$$

径函数应按下列条件归一化:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr=1.$$

其最终形式为①

$$R_{nl}=-\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}e^{-r/n}\left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)$$

$$=\frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}$$

$$\times(2r)^l e^{-r/n}F(-n+l+1,\ 2l+2,2r/n) \qquad (36.13)$$

这个归一化积分是用(f.6)式算出的②.

在原点附近, R_{nl} 呈下列形式:

$$R_{nl}\approx r^l\frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}. \qquad (36.14)$$

在远距离处,

$$R_{nl}\approx(-1)^{n-l-1}\frac{2^n}{n^{n+1}\sqrt{[(n+l)!(n-l-1)!]}}r^{n-1}e^{-r/n}.$$

(36.15)

---

① 我们给出前面几个 R_{nl} 函数:

$$R_{10}=2e^{-r},$$

$$R_{20}=(1/\sqrt{2})e^{-\frac{1}{2}r}\left(1-\frac{1}{2}r\right),$$

$$R_{21}=(1/2\sqrt{6})e^{-\frac{1}{2}r}r,$$

$$R_{30}=(2/3\sqrt{3})e^{-\frac{1}{3}r}\left(1-\frac{2}{3}r+\frac{2}{27}r^2\right),$$

$$R_{31}=(8/27\sqrt{6})e^{-\frac{1}{3}r}r\left(1-\frac{1}{6}r\right),$$

$$R_{32}=(4/81\sqrt{30})e^{-\frac{1}{3}r}r^2.$$

② 把拉盖尔多项式的表式(d.13)代入,并进行分部积分,也能算出这个归一化积分[与计算勒让德多项式的积分式(c.8)相似].

当距离 r 的数量级达到 $r\sim1$ 时（在通常单位制中 $r\sim\hbar^2/m\alpha$ 时），基态波函数 R_{10} 指数式地下降.

r 的各种幂次的平均值是用下式计算的：

$$\overline{r^k}=\int_0^\infty r^{k+2}R_{nl}^2dr.$$

应用 (f.7) 式可以求得 $\overline{r^k}$ 的通式. 我们在这里写出前几个 $\overline{r^k}$ 值（包括正、负 k 值）：

$$\bar{r}=\frac{1}{2}[3n^2-l(l+1)],\quad \overline{r^2}=\frac{1}{2}n^2[5n^2-1-3l(l+1)],$$

$$\overline{r^{-1}}=1/n^2,\quad \overline{r^{-2}}=1/n^3\left(l+\frac{1}{2}\right). \tag{36.16}$$

连 续 谱

正能量本征值呈连续谱，从零一直延伸到无穷大. 每一个这样的本征值都是无穷简并的；因为每一个 E 值有无穷多个态与之对应，这些态中的 l，可取零到 ∞ 的所有整数值（对给定的 l 而言，m 还可取各种可能的数值）.

(36.3) 式中定义的数值 n 及变量 ρ，现在都变成纯虚量：

$$n=-i/\sqrt{2E}=-i/k,\quad \rho=2ikr, \tag{36.17}$$

其中 $k=\sqrt{2E}$①. 连续谱的径函数呈下列形式：

$$R_{kl}=\frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^le^{-ikr}F(i/k+l+1,2l+2,2ikr), \tag{36.18}$$

其中的 C_{kl} 是归一化因子. 这些径函数可以表成下列复积分形式（见 § d）：

$$R_{kl}=C_{kl}(2kr)^le^{-ikr}\frac{1}{2\pi i}\oint e^\xi\left(1-\frac{2ikr}{\xi}\right)^{-\frac{i}{k}-l-1}\xi^{-2l-2}d\xi. \tag{36.19}$$

---

① n 和 ρ 也可以用复共轭表式 $n=i/k$，$\rho=-2ik/r$ 定义；实函数 R_{kl} 当然与采用哪一种定义无关.

所取的积分路线① 如图 10 所示。

通过替代 $\xi=2ikr\left(t+\frac{1}{2}\right)$，这个积分可以化成更为对称的形式：

$$R_{kl}=C_{kl}\frac{(-2kr)^{-l-1}}{2\pi}\oint e^{2ikrt}\left(t+\frac{1}{2}\right)^{\frac{i}{k}-l-1}\left(t-\frac{1}{2}\right)^{-\frac{i}{k}-l-1}dt, \tag{36.20}$$

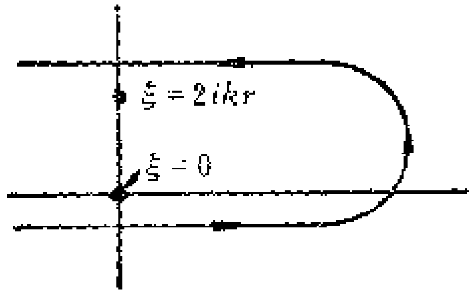


图 10

所取的积分路线沿正方向绕过 $t=\pm\frac{1}{2}$ 两点. 根据这个表式立刻可以看出函数 R_{kl} 都是实函数.

利用合流超几何函数 (d. 14) 的渐近展式，可以立刻求得波函数 R_{kl} 的类似展式. (d. 14) 式中的两项给出了函数 R_{kl} 中的两个复共轭表式，结果得

$$R_{kl}=C_{kl}\frac{e^{-\pi/2k}}{kr}\operatorname{Re}\left\{\frac{e^{-i\left[kr-\frac{1}{2}\pi(l+1)+\left(\frac{1}{k}\right)\log 2kr\right]}}{\Gamma(l+1-i/k)}\times G\left(l+1+\frac{i}{k},\frac{i}{k}-l,-2ikr\right)\right\}. \tag{36.21}$$

如果波函数按"$k/2\pi$ 标度"归一化[即按条件 (33. 4) 归一化]，则归一化系数等于

$$C_{kl}=2ke^{\pi/2k}|\Gamma(l+1-i/k)|. \tag{36.22}$$

因而当 r 很大时，R_{kl} 的渐近表式 [即 (36. 21) 式的展开式中的首项] 具有下列形式：

$$R_{kl}\approx\frac{2}{r}\sin\left(kr+\frac{1}{k}\log 2kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right),$$

① 我们也可以用沿正方向绕过 $\xi=0$ 和 $\xi=2ikr$ 两个奇点的任意一条封闭曲线，来代替图 10 中的积分曲线. 对整数的 l，函数 $V(\xi)=\xi^{-n-l}(\xi-2ikr)^{n-l}$（见 § d）绕此曲线一周回到原值.

$$\delta_l = \arg \Gamma(l+1-i/k), \tag{36.23}$$

这和魏力场中连续谱的归一化波函数所具有的一般公式（33.20）相一致.（36.23）式和（33.20）式不同之处，在于正弦函数的宗量中存在一个对数项；但由于 $\log r$ 与 r 相比增长较慢，在计算无穷远处为发散的归一化积分时，这一项的存在是无关紧要的.

出现于归一化因子（36.22）式中的伽玛函数的模量值，可以用初等函数表出．应用熟知的伽玛函数的性质：

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(z)\Gamma(1-z) = \pi/\sin\pi z,$$

我们有

$$\Gamma(l+1+i/k) = (l+i/k)\cdots(1+i/k)(i/k)\Gamma(i/k),$$

$$\Gamma(l+1-i/k) = (l-i/k)\cdots(1-i/k)\Gamma(1-i/k).$$

以及

$$|\Gamma(l+1-i/k)| = [\Gamma(l+1-i/k)\Gamma(l+1+i/k)]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{k}} \prod_{s=1}^{l} \sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}} \sinh^{-\frac{1}{2}} \frac{\pi}{k}.$$

故

$$C_{kl} = \frac{\sqrt{8\pi k}}{\sqrt{1-e^{-2\pi/k}}} \prod_{s=1}^{l} \sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}} \tag{36.24}$$

$l=0$ 时，乘积改成 1.

取极限 $k\to 0$，便能得到零能量特殊情况下的径函数，对此有

$$F\left(\frac{i}{k}+l+1,\ 2l+2,\ 2ikr\right) \to F\left(\frac{i}{k},\ 2l+2,\ 2ikr\right)$$

$$= 1 - \frac{2r}{(2l+2)\cdot 1!} + \frac{(2r)^2}{(2l+2)(2l+3)\cdot 2!} - \cdots$$

$$= (2l+1)!\,(2r)^{-l-\frac{1}{2}} J_{2l+1}(\sqrt{8r}),$$

其中的 J_{2l+1} 是 $2l+1$ 阶贝塞尔函数.（36.24）中的 C_{kl} 系数，当 $k\to 0$ 时，趋向于

$$C_{kl}\approx\sqrt{8\pi}\,k^{-l+\frac{1}{2}}.$$

故

$$[R_{kl}/\sqrt{k}]_{k\to 0}=\sqrt{\frac{4\pi}{r}}J_{2l+1}(\sqrt{8r}), \tag{36.25}$$

r 很大时，这个函数的渐近式为①

$$[R_{kl}/\sqrt{k}]_{k\to 0}=\left(\frac{8}{r^3}\right)^{1/4}\sin\left(\sqrt{8r}-l\pi-\frac{\pi}{4}\right). \tag{36.26}$$

如果改为以能量标度归一化，即把 R_{kl} 改成(33.5)式的 R_{El}，则上式的 $\sqrt{k}$ 因子消失；$E\to 0$ 时，R_{El} 保持有限.

在库伦斥力场中($U=\alpha/r$)只存在正能量本征值的连续谱. 从数学形式上讲来，把库伦引力场方程式中的 r 改成 $-r$，就可得到斥力场中的薛定谔方程. 因此，(36.18)式作同一更改后，立刻得到斥力场中的定态波函数. 归一化系数仍由渐近表式所确定，所得的结果为

$$R_{kl}=\frac{C_{kl}}{(2l+1)!}(2kr)^l e^{ikr}F\left(\frac{i}{k}+l+1,\ 2l+2,\ -2ikr\right),$$

$$C_{kl}=2ke^{-\pi/2k}\left|\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right)\right|$$

$$=\frac{\sqrt{8\pi k}}{\sqrt{e^{2\pi/k}-1}}\prod_{s=1}^{l}\sqrt{s^2+\frac{1}{k^2}}. \tag{36.27}$$

r 很大时这个函数呈下列渐近形式：

$$R_{kl}\approx\frac{2}{r}\sin\left(kr-\frac{1}{k}\log 2kr-\frac{1}{2}l\pi+\delta_l\right),$$

$$\delta_l=\arg\Gamma\left(l+1+\frac{i}{k}\right). \tag{36.28}$$

---

① 注意，这个函数相当于 $\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\ll r\ll k^{-2}$ 运动区域内所用的准经典近似式(§49).

库仑简并的本质

粒子在库伦场中作经典运动时，这种形式的场有一个特殊的守恒律；如果是引力场，则有(见《力学》§ 15)

$$\mathbf{A}=\mathbf{r}/r-\vec{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{l}}=\text{常数}. \tag{36.29}$$

量子力学中，相应算符为

$$\hat{\mathbf{A}}=\mathbf{r}/r-\frac{1}{2}(\vec{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{l}}-\hat{\mathbf{l}}\times\vec{\mathbf{p}}), \tag{36.30}$$

容易证明，它和哈密顿量 $\hat{H}=\frac{1}{2}\vec{\mathbf{p}}^2-1/r$ 对易.

由直接计算，给出算符 $\hat{A}_i$ 之间以及它和角动量算符之间的下列对易关系：

$$\{\hat{l}_i, \hat{A}_k\}=ie_{ikl}\hat{A}_l, \quad \{\hat{A}_i, \hat{A}_k\}=-2i\hat{H}e_{ikl}\hat{l}_l. \tag{36.31}$$

$\hat{A}_i$ 之间的不对易性，说明 A_x, A_y, A_z 三个量在量子力学中不能同时有定值. 其中的任一个算符，例如 $\hat{A}_z$, 与相应的角动量分量 $\hat{l}_z$ 对易，但和角动量平方算符 $\hat{\mathbf{l}}^2$ 不对易. 这个附加守恒量的存在，而又不能和其它量同时测量，导致了能级的附加简并(见 § 10)，这就是分立能级的“偶然”简并，为库仑场所特有.

这种简并性的由来，还可以用量子力学库仑问题中与空间旋转对称性相比所增的对称性来加以表述 (B. A. Фок1935). 为此，我们注意到，具有固定负能量值的分立谱态中，我们可把(36.31)第二式右边的 $\hat{H}$ 改成 E,并用算符 $\hat{u}_i=\hat{A}_i/\sqrt{-2E}$ 代替 $\hat{A}_i$. 这些算符的对易关系为

$$\{\hat{l}_i, \hat{u}_k\}=ie_{ikl}\hat{u}_l, \quad \{\hat{u}_i, \hat{u}_k\}=ie_{ikl}\hat{l}_l. \tag{36.32}$$

上式和对易式 $\{\hat{\mathbf{l}}_i, \hat{\mathbf{l}}_k\}=ie_{ikl}\hat{\mathbf{l}}_l$ 放在一起，形式上等同于四维欧氏空间①中无限小转动算符的对易关系. 这就是量子力学中库仑

① 此时 $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ 代表四维笛卡儿坐标系 x, y, z, u 中 yz, zx 和 xy 平面内的无限小转动算符；$\hat{u}_x$, $\hat{u}_y$, $\hat{u}_z$ 是在 xu, yu 和 zu 平面内的无限小转动算符.

问题的对称性①.

从对易关系(36.32)出发，我们又能导出库伦场中的能级表式②. 先把$\hat{\mathbf{l}}$和$\hat{\mathbf{u}}$改写成下列算符：

$$\hat{\mathbf{j}}_1=\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{l}}+\hat{\mathbf{u}}),\quad \hat{\mathbf{j}}_2=\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{l}}-\hat{\mathbf{u}}). \tag{36.33}$$

对此，有

$$\{\hat{j}_{1i},\hat{j}_{1k}\}=ie_{ikl}\hat{j}_{1l},\quad \{\hat{j}_{2i},\hat{j}_{2k}\}=ie_{ikl}\hat{j}_{2l},$$
$$\{\hat{j}_{1i},\hat{j}_{2k}\}=0. \tag{36.34}$$

上式等同于两个独立的三维角动量矢量的对易关系式. 因此$\mathbf{j}_1^2$和$\mathbf{j}_2^2$的本征量为$j_1(j_1+1)$和$j_2(j_2+1)$，其中$j_1, j_2=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$,③另一方面，根据算符$\hat{\mathbf{u}}$和$\hat{\mathbf{l}}=\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}$的定义，经简单计算后，得

$$\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{u}}=\hat{\mathbf{u}}\cdot\hat{\mathbf{l}}=0,$$
$$\hat{\mathbf{l}}^2+\hat{\mathbf{u}}^2=-1-\frac{1}{2E},$$

在$\hat{\mathbf{l}}^2+\hat{\mathbf{u}}^2$的计算中，又一次把$\hat{H}$换成了$E$. 从而有

$$\mathbf{j}_1^2=\mathbf{j}_2^2=-\frac{1}{4}\left(1+\frac{1}{2E}\right)=j(j+1),$$

(其中$j\equiv j_1\equiv j_2$)，以及$E=-1/2(2j+1)^2$. 其中记号

$$2j+1=n,\quad n=1, 2, 3, \cdots, \tag{36.35}$$

我们就得到所需结果$E=-1/2n^2$. 能级的简并度为$(2j_1+1)\times(2j_2+1)=(2j+1)^2=n^2$，是应有的结果. 最后，由于$\hat{\mathbf{l}}=\hat{\mathbf{j}}_1+\hat{\mathbf{j}}_2$,

---

① 在波函数的动量表象中显示的对称性：见 V. A. Fok, Zeitschrift für Physik **98**, 145, 1935.

② 这个推导主要由 W. 泡利(1935)给出.

③ 此处的角动量具有§54中所描述的性质(j可以是整数和半整数).

对于给定的 $j_1=j_2=\frac{1}{2}(n-1)$，轨道角动量 l 的取值是从 O 到 $2j=n-1$①.

例 题

1. 求氢原子基态中动量的几率分布②.

解. 基态波函数为

$$\psi=R_{10}Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}.$$

$\mathbf{p}$ 表象中的基态波函数可以由下列积分求出:

$$a(\mathbf{p})=\int\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}dV$$

[见(15.10)式]. 上式的积分可采用球坐标计算，取极轴沿 $\mathbf{p}$ 方向；结果得

$$a(\mathbf{p})=\frac{8\sqrt{\pi}}{(1+p^2)^2},$$

$\mathbf{p}$ 空间中的几率密度为 $|a(\mathbf{p})|^2/(2\pi)^3$.

2. 求氢原子基态中的电子和原子核所组成的平均势场.

---

① 能级对不同 l 值的"偶然"简并也出现在 $U=\frac{1}{2}m\omega^2r^2$ 的辏力场运动中（三维振子；见§33，题4）. 这种简并也是由于哈密顿量的额外对称性，在这种情况下，对称性之出现乃是因为 $\hat{H}=\hat{\mathbf{p}}^2/2m+\frac{1}{2}m\omega^2\hat{\mathbf{r}}^2$ 中算符 $\hat{p}_i$ 和坐标 x_i 都呈平方和. 如把这些算符改成

$$\hat{a}_i=\frac{m\omega x_i+i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}},\quad \hat{a}_i^+=\frac{m\omega x_i-i\hat{p}_i}{\sqrt{2m\hbar\omega}},$$

我们得

$$\hat{H}=\hbar\omega\left[\hat{\mathbf{a}}^+\hat{\mathbf{a}}+\frac{3}{2}\right].$$

此式对算符 $\hat{a}_i^+$ 和 $\hat{a}_i$ 的任意么正变换保持不变，这些么正变换所组成的对称群，要比三维旋转群（它使任意辏力场中的粒子哈密顿量保持不变）来得大.

量子力学中库伦场和振子场的这种特殊性质（偶然简并的存在），对应于经典力学中这些场（而且只有这些场）内存在着封闭粒子轨道的事实.

② 题1和题2中采用原子单位.

解. 在任一点 r 处，"电子云"产生的平均势场 φ_e，是由电荷密度为 $\rho = -|\psi|^2$ 的泊松方程的球对称解确定的：

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi_e) = 4e^{-2r}.$$

上式求积分，选积分常数使 $\varphi_e(0)$ 为有限值，且 $\varphi_e(\infty)=0$，再加上原子核的势场后，即得

$$\varphi = \frac{1}{r} + \varphi_e(r) = \left(\frac{1}{r}+1\right)e^{-2r}.$$

当 $r \ll 1$ 时，有 $\varphi \approx 1/r$（核场），而当 $r \gg 1$ 时，势场为 $\varphi \approx e^{-2r}$（核被电子屏蔽）。

3. 一粒子运动于势能为 $U=\frac{A}{r^2}-\frac{B}{r}$ 的辏力场中（图 11），试求其能级。

解. 正能量呈连续谱，负能量是分立的；我们只考虑后者．径函数的薛定谔方程为

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)\frac{1}{r^2}-\frac{A}{r^2}+\frac{B}{r}\right]R=0. \tag{1}$$

引入下列新变量：

$$\rho = \frac{2\sqrt{-2mE}}{\hbar}r,$$

并令

$$\frac{2mA}{\hbar^2}+l(l+1)=s(s+1), \tag{2}$$

$$\frac{B}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{-2E}}=n. \tag{3}$$

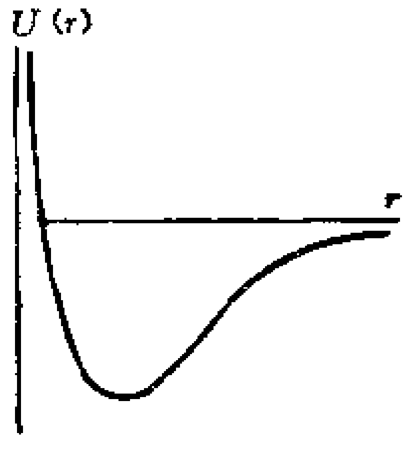


图 11

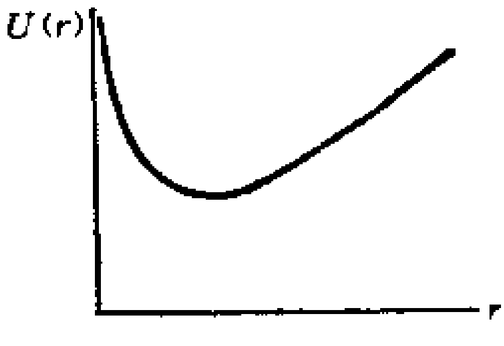


图 12

则(1)式呈下列形式:

$$R''+\frac{2}{\rho}R'+\left(-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{s(s+1)}{\rho^2}\right)R=0,$$

这和(36.4)具有同一形式. 因此可以立刻断定. 满足所需条件之解为

$$R=\rho^s e^{-\rho/2}F(-n+s+1,2s+2,\rho),$$

其中的 $n-s-1=p$ 必须是一个正整数(或零), 并且 s 必须取(2)式的正根. 按定义(3), 我们得知其能级为

$$-E_p=\frac{2B^2m}{\hbar^2}\left[2p+1+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right]^{-2}.$$

4. 同上题, 但 $U=\frac{A}{r^2}+Br^2$(图12).

解. 此题只有分立谱. 薛定谔方程如下:

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{dR}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}-\frac{A}{r^2}-Br^2\right]R=0.$$

引入变量

$$\xi=\frac{\sqrt{2mB}}{\hbar}r^2,$$

并令

$$l(l+1)+\frac{2mA}{\hbar^2}=2s(2s+1),$$

$$\sqrt{\frac{2m}{B}}\cdot\frac{E}{\hbar}=4(n+s)+3,$$

得方程

$$\xi R''+\frac{3}{2}R'+\left[n+s+\frac{3}{4}-\frac{\xi}{4}-\frac{s\left(s+\frac{1}{2}\right)}{\xi}\right]R=0.$$

当 $\xi\to\infty$ 时, 所求解的渐近行为如 $e^{-\xi/2}$, 而当 ξ 很小时, 这个解应和 ξ^s 成正比, 其中的 s 必须取正值

$$s=\frac{1}{4}\left[-1+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right].$$

因此, 可令所求解呈下列形式:

$$R=e^{-\xi/2}\xi^s w,$$

则得 w 的方程为

$$\xi w''+\left(2s+\frac{3}{2}-\xi\right)w'+nw=0,$$

从而得

$$w=F\left(-n, 2s+\frac{3}{2}, \xi\right),$$

其中的 n 必须取非负整数. 因而发现所得的能级是等间隔的无穷集合:

$$E_n=\hbar\sqrt{\frac{B}{2m}}\left[4n+2+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right],\quad n=0, 1, 2, \cdots.$$

§ 37. 库伦场中的运动(抛物坐标)

对任意辏力场中的运动而言, 薛定谔方程在球坐标中总能够分离变量. 在库伦场的情形下, 这种分离变量法也能在**抛物坐标系**中实现. 库伦场问题在抛物坐标系中的解, 对于某些问题的研究特别有用, 这些问题中的某一空间方向具有特殊性; 例如, 处于外电场中的一个原子(见 § 77).

抛物坐标系 ξ, η, φ 是由下式定义的:

$$x=\sqrt{\xi\eta}\cos\varphi,\quad y=\sqrt{\xi\eta}\sin\varphi,\quad z=\frac{1}{2}(\xi-\eta), \tag{37.1}$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=\frac{1}{2}(\xi+\eta).$$

或反之:

$$\xi=r+z,\ \eta=r-z,\ \varphi=\tan^{-1}(y/x); \tag{37.2}$$

ξ 和 η 的取值可以从 0 到 ∞, φ 是从 0 到 2π. 曲面 ξ = 常数和 η = 常数, 都是绕 z 轴的旋转抛物体, 并以原点为焦点. 这是一套正交坐标系. 长度元由下式给出:

$$(dl)^2=\frac{\xi+\eta}{4\xi}(d\xi)^2+\frac{\xi+\eta}{4\eta}(d\eta)^2+\xi\eta(d\varphi)^2, \tag{37.3}$$

体积元为

$$dV=\frac{1}{4}(\xi+\eta)d\xi d\eta d\varphi. \tag{37.4}$$

由(37.3)式, 拉普拉斯算符可表为

$$\triangle=\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{37.5}$$

库伦引力场

$$U=-1/r=-2/(\xi+\eta)$$

中的单粒子薛定谔方程呈以下形式：

$$\frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+2\left(E+\frac{2}{\xi+\eta}\right)\psi=0. \tag{37.6}$$

令本征函数 ψ 呈下列形式：

$$\psi=f_1(\xi)f_2(\eta)e^{im\varphi}, \tag{37.7}$$

其中的 m 是磁量子数. 上式代入(37.6)并乘以 $\frac{1}{4}(\xi+\eta)$, 分离 ξ 和 η 变量, 得 f_1 和 f_2 的两个方程式：

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left[\frac{1}{2}E\xi-\frac{1}{4}m^2/\xi+\beta_1\right]f_1=0,\\&\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left[\frac{1}{2}E\eta-\frac{1}{4}m^2/\eta+\beta_2\right]f_2=0,\end{aligned}\right\} \tag{37.8}$$

其中的**分离参量** β_1 和 β_2 的关系为

$$\beta_1+\beta_2=1. \tag{37.9}$$

我们来考虑分立能谱($E<0$). 引入下列各量代替 E, ξ, η:

$$n=1/\sqrt{(-2E)},\ \rho_1=\xi\sqrt{(-2E)}=\xi/n,\quad \rho_2=\eta/n, \tag{37.10}$$

得 f_1 的方程为

$$\frac{d^2f_1}{d\rho_1^2}+\frac{1}{\rho_1}\frac{df_1}{d\rho_1}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{1}{\rho_1}\left(\frac{|m|+1}{2}+n_1\right)-\frac{m^2}{4\rho_1^2}\right]f_1=0, \tag{37.11}$$

对 f_2 可得同样的方程, 其中

$$n_1=-\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_1,\quad n_2=-\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_2. \tag{37.12}$$

与求解(36.4)式相似, 我们发现, 当 ρ_1 很大时, f_1 如同 $e^{-\frac{1}{2}\rho_1}$,

而当ρ_1很小时，如同$\rho_1^{\frac{1}{2}|m|}$. 因此可设(37.11)式之解呈下列形式:

$$f_1(\rho_1)=e^{-\frac{1}{2}\rho_1}\rho_1^{\frac{1}{2}|m|}w_1(\rho_1)$$

(对f_2而言也有类似的式子). 结果得w_1的方程:

$$\rho_1 w_1''+(|m|+1-\rho_1)w_1'+n_1 w_1=0.$$

这又是合流超几何函数的方程. 满足有限性条件之解为

$$w_1=F(-n_1,\ \ |m|+1,\ \ \rho_1),$$

其中的n_1必须是一个非负整数.

可见在抛物坐标中, 分立谱的每一个定态是由这样三个整数确定的: 即抛物量子数n_1和n_2, 以及磁量子数m. 对主量子数n而言, 由(37.9)和(37.12)式得

$$n=n_1+n_2+|m|+1. \tag{37.13}$$

至于能级, 当然和以前所得的(36.9)式相同.

对给定的n而言, $|m|$可取0到$n-1$, 共n个不同的数值. 固定n和$|m|$以后, n_1尚可取$n-|m|$个不同的数值, 从0到$n-|m|-1$. 再考虑到对给定的$|m|$我们可以选取$m=\pm|m|$两种不同的函数. 因此, 对一个给定的n值而言, 一共有

$$2\sum_{m=1}^{n-1}(n-m)+(n-0)=n^2$$

个不同的态, 这和§36中所得的结论一致.

分立谱的波函数$\psi_{n_1n_2m}$应按下列条件归一化:

$$\int|\psi_{n_1n_2m}|^2dV=\frac{1}{4}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}|\psi_{n_1n_2m}|^2(\xi+\eta)d\xi d\eta d\varphi=1. \tag{37.14}$$

归一化后的波函数具有下列形式:

$$\psi_{n_1n_2m}=\frac{\sqrt{2}}{n^2}f_{n_1m}\left(\frac{\xi}{n}\right)f_{n_2m}\left(\frac{\eta}{n}\right)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{(2\pi)}}, \tag{37.15}$$

其中

$$f_{pm}(\rho)=\frac{1}{|m|!}\sqrt{\frac{(p+|m|)!}{p!}}F(-p,|m|+1,\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}\rho^{\frac{1}{2}|m|}. \tag{37.16}$$

与球坐标中的不同，抛物坐标中的波函数对$z=0$的平面是不对称的．$n_1>n_2$时，发现粒子的几率在$z>0$的方向大于$z<0$的方向，$n_1<n_2$时则反之．

连续谱($E>0$)情形下，(37.8)式中的β_1和β_2参量都取实的连续值[当然仍有(37.9)式的关系]．我们不准备把这种情形下的波函数写出来，因为通常不大用到．如果把(37.8)式看作“本征值”β_1和β_2所应满足的方程式，则β_1和β_2还可以取复数值($E>0$时)．与此相应的波函数将在§135中写出，我们在该节中利用它们去求解库伦场中的散射问题．

定态$|n_1n_2m\rangle$的存在导致一个附加守恒律(36.29)．在这些态中，能量以及量$l_z=m$和A_z均有定值．计算算符$\hat{A}_z$的对角矩阵元，给出

$$A_z=(n_1-n_2)/n. \tag{37.17}$$

其中$u_z=n_1-n_2$，“角动量”$\mathbf{j}_1$和$\mathbf{j}_2$的分量值为

$$\left.\begin{aligned}j_{1z}&=\frac{1}{2}(m+n_1-n_2)\equiv\mu_1,\\ j_{2z}&=\frac{1}{2}(m-n_1+n_2)\equiv\mu_2.\end{aligned}\right\} \tag{37.18}$$

根据$|n_1n_2m\rangle$态(即$|n\mu_1\mu_2\rangle$态)的这些性质容易建立起它们与$|nlm\rangle$态之间波函数的关系．由于$\mathbf{l}=\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2$，这两个表象间的相互变换，基本上就是§106中讨论的两个角动量相加时的波函数组合问题．所以用“角动量”$\mathbf{j}_1$和$\mathbf{j}_2$来表述时，$|nlm\rangle$和$|n_1n_2m\rangle$态可写为$|j_1j_2lm\rangle$和$|j_1j_2\mu_1\mu_2\rangle$态，根据(36.35)和(37.13)，我们有

$$j_1 = j_2 = \frac{1}{2}(n-1) = \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + |m|). \qquad (37.19)$$

根据一般公式(106.9)—(106.11)，得到(D. Park, 1960)

$$\left.\begin{aligned} \psi_{nlm} &= \sum_{\mu_1+\mu_2=m} \langle lm | \mu_1 \mu_2 \rangle \psi_{n\mu_1\mu_2}, \\ \psi_{n\mu_1\mu_2} &= \sum_{l=0}^{n-1} \langle l, \mu_1+\mu_2 | \mu_1 \mu_2 \rangle \psi_{nlm}. \end{aligned}\right\} \qquad (37.20)$$

第六章 微 扰 论

§38. 与时间无关的微扰

薛定谔方程的精确解只有在少数简单情形下才能找到，对量子力学中的大多数问题讲来，所得的方程过于复杂，很难精确解出．但是往往有这样的情形，在所给问题的条件中，各量具有不同的数量级；当我们把其中较小的量略去以后，这个问题有可能变得十分简单，以致可以求出它的精确解．在这种情形下，求解这个物理问题的第一步，是求出简化问题的精确解，第二步，是计算由于在简化问题中略去了较小项而引起的误差．计算这种误差的一般方法，称为微扰论．

我们假定某一给定物理系统的哈密顿量呈以下形式：

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V},$$

式中的 $\hat{V}$ 是未受扰算符 $\hat{H}_0$ 的微小修正(或称微扰项)．在§38和§39中，我们只考虑与时间无关的微扰(对 $\hat{H}_0$ 也作同样的假定)．能把 $\hat{V}$ 看作是"小于"算符 $\hat{H}_0$ 的必要条件，将在下面推导．

分立谱的微扰论问题，可按下列方式表述．假定未受扰算符 $\hat{H}_0$ 的分立谱本征值 $E_n^{(0)}$ 及其本征函数 $\psi^{(0)}$ 都是已知的，即下列方程的精确解是已知的：

$$\hat{H}_0\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(0)}. \tag{38.1}$$

现在欲求下列方程的近似解：

$$\hat{H}\psi=(\hat{H}_0+\hat{V})\psi=E\psi, \tag{38.2}$$

也就是求受扰算符 $\hat{H}$ 的本征值 E_n 和本征函数 ψ_n 所具有的近似表式．

本节中，我们假定算符 $\hat{H}$ 的所有本征值都是无简并的. 同时为了使结果简单起见，暂时假定本征值只有分立谱.

为方便计，最好采用矩阵形式的计算方法. 为此，我们先把欲求的 ψ 函数对 $\psi_n^{(0)}$ 函数组展开：

$$\psi=\sum_m c_m\psi_m^{(0)}, \tag{38.3}$$

把这个展式代入(38.2)式，得

$$\sum_m c_m(E_m^{(0)}+\hat{V})\psi_m^{(0)}=\sum_m c_m E\psi_m^{(0)},$$

上式两边各乘 $\psi_k^{(0)*}$ 后再积分，得

$$(E-E_k^{(0)})c_k=\sum_m V_{km}c_m. \tag{38.4}$$

我们在这里引入了微扰算符 $\hat{V}$ 对未受扰函数组 $\psi_m^{(0)}$ 而言的 V_{km} 矩阵：

$$V_{km}=\int\psi_k^{(0)*}\hat{V}\psi_m^{(0)}dq. \tag{38.5}$$

我们把系数 c_m 和能量 E 表成以下的级数形式：

$$E=E^{(0)}+E^{(1)}+E^{(2)}+\cdots,\quad c_m=c_m^{(0)}+c_m^{(1)}+c_m^{(2)}+\cdots,$$

其中的 $E^{(1)}$ 和 $c_m^{(1)}$ 具有与微扰 $\hat{V}$ 同样小的数量级. $E^{(2)}$ 和 $c_m^{(2)}$ 具有二级小的数量级，以此类推.

现在来求第 n 个本征值和其本征函数的修正问题. 此时，可令 $c_n^{(0)}=1$, $m\neq n$ 的 $c_m^{(0)}=0$. 求第一级近似时，我们把 $E=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}$, $c_k=c_k^{(0)}+c_k^{(1)}$ 代入(38.4)式，只保留该式中的一级小项. 由 $k=n$ 的该式给出

$$E_n^{(1)}=V_{nn}=\int\psi_n^{(0)*}\hat{V}\psi_n^{(0)}dq. \tag{38.6}$$

故本征值 $E_n^{(0)}$ 的一级修正等于微扰项在 $\psi_n^{(0)}$ 态中的平均值.

(38.4)式当 $k\neq n$ 时给出

$$c_k^{(1)}=V_{kn}/(E_n^{(0)}-E_k^{(0)}),\qquad k\neq n \tag{38.7}$$

而 $c_n^{(1)}$ 还没有确定；它必须这样选取，使得函数 $\psi_n=\psi_n^{(0)}+\psi_n^{(1)}$ 在含有一级小项为止的情形下得到归一化．根据这一点，我们须使 $c_n^{(1)}=0$．由于下列函数

$$\psi_n^{(1)}=\sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{38.8}$$

（式中的撇号代表求和时除去 $m=n$ 的项）是和 $\psi_n^{(0)}$ 正交的，故 $|\psi_n^{(0)}+\psi_n^{(1)}|^2$ 的积分与 1 只差一个二级小量．

(38.8)式确定了波函数的一级近似修正．由此式可以附带地看出上述微扰法的适用条件．这个条件就是下列不等式必须成立：

$$|V_{mn}|\ll|E_n^{(0)}-E_m^{(0)}|, \tag{38.9}$$

这就是说，算符 $\hat{V}$ 的矩阵元必须远小于那两个未受扰能级间的相应间距．

其次，我们来求本征值 $E_n^{(0)}$ 在二级近似中的修正．为此，我们把 $E=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}+E_n^{(2)}$ 和 $c_k=c_k^{(0)}+c_k^{(1)}+c_k^{(2)}$ 代入(38.4)式，观察该式中的二级小项．当 $k=n$ 时，由该式给出

$$E_n^{(2)}c_n^{(0)}=\sum_m{}' V_{nm}c_m^{(1)},$$

故

$$E_n^{(2)}=\sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}} \tag{38.10}$$

[我们已把 $c_m^{(1)}=V_{mn}/(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})$ 代入，并且应用了算符 $\hat{V}$ 的厄密性：$V_{mn}=V_{nm}^*$]．

注意，基态能级的二级近似修正永远是负的；因为，如果 $E_n^{(0)}$ 对应于最低的能量值，则(38.10)式中所有的求和项都是负的．

更高级近似可以用同样的方法计算出来．

以上所得的结果，可以立刻推广到 $\hat{H}_0$ 算符也有连续谱的情形（但微扰仍和以前一样，应用于分立谱的一个态）。为此目的，我们只要在分立谱的求和式中加进一项连续谱的相应求积式。我们用下标 ν 来区分连续谱中的各个态，ν 的值域是连续的；我们按惯例把 ν 理解为一组物理量的数值，这组数值足以对该态进行完全描述（连续谱的态往往是简并的，这时仅仅能量值本身还不足以确定这个态），这样一来，比如(38.8)式就应该改成①

$$\psi_n^{(1)}=\sum_m{}'\frac{V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}+\int\frac{V_{\nu n}}{E_n^{(0)}-E_\nu}\psi_\nu^{(0)}d\nu. \tag{38.11}$$

其它公式也作类似的修改。

还有一个公式值得一提，此式是用函数组 $\psi_n=\psi_n^{(0)}+\psi_n^{(1)}$ 算出物理量 f 的矩阵元的微扰值，采用(38.8)式给出的 $\psi_n^{(1)}$，精确到一级项为止，不难求得如下的表式：

$$f_{nm}=f_{nm}^{(0)}+\sum_k{}'\frac{V_{nk}f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}+\sum_k{}'\frac{V_{km}f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)}-E_k^{(0)}}, \tag{38.12}$$

第一个求和式中的 $k\neq n$，第二个求和式中的 $k\neq m$。

例　　题

1．求本征函数的二级近似修正 $\psi_n^{(2)}$．

解．$c_k^{(2)}(k\neq n)$ 系数可以由 $k\neq n$ 并写到二级项为止的(38.4)式算出．至于 $c_n^{(2)}$ 系数可这样选取，使 $\psi_n=\psi_n^{(0)}+\psi_n^{(1)}+\psi_n^{(2)}$ 函数在包含二级项为止的情形下得到归一化．结果得

$$\psi_n^{(2)}=\sum_m{}'\sum_k{}'\frac{V_{mk}V_{kn}}{\hbar^2\omega_{nk}\omega_{nm}}\psi_m^{(0)}-\sum_m{}'\frac{V_{nn}V_{mn}}{\hbar^2\omega_{nm}^2}\psi_m^{(0)}-\frac{1}{2}\psi_n^{(0)}\sum_m{}'\frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2\omega_{nm}^2},$$

① 这里的波函数 $\psi_\nu^{(0)}$ 应按 ν 的 δ 函数归一化。

式中引进的频率

$$\omega_{nm}=(E_n^{(0)}-E_m^{(0)})/\hbar.$$

2. 求能量本征值的三级近似修正.

解. 写出 $k=n$ 时(38.4)式中的三级小项,我们得

$$E_n^{(3)}=\sum_k{}'\sum_m{}'\frac{V_{nm}V_{mk}V_{kn}}{\hbar^2\omega_{mn}\omega_{kn}}-V_{nn}\sum_m{}'\frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2\omega_{mn}^2}.$$

3. 求一非谐线性振子的能级,其哈密顿量为

$$\hat{H}=\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2x^2+\alpha x^3+\beta x^4.$$

解. 利用 x 的矩阵元表式(23.4),再根据矩阵的乘法规则,可以直接求出 x^3 和 x^4 的矩阵元,我们发现不等于零的 x^3 矩阵元有

$$(x^3)_{n-3,n}=(x^3)_{n,n-3}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{1}{8}n(n-1)(n-2)},$$

$$(x^3)_{n-1,n}=(x^3)_{n,n-1}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{9n^3}{8}}.$$

这个矩阵的对角元素等于零,故哈密顿量中的 αx^3 项(看作谐振子的一个微扰项)在一级近似中的修正值等于零.这一项的二级近似修正和 βx^4 的一级近似修正具有相同的数量级.x^4 的对角矩阵元呈下列形式:

$$(x^4)_{n,n}=\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\cdot\frac{3}{4}(2n^2+2n+1).$$

应用一般公式(38.6)和(38.10),我们求得非谐振子能级的下列近似表式:

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{15}{4}\frac{\alpha^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)$$
$$+\frac{3}{2}\beta\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right).$$

4. 一个具有无限高势壁的球形势阱,经微小形变(体积不变)变成一个半轴为 $a=b$ 和 c 的略长或略扁的旋转球体.求此变形阱内粒子能级的分裂(A. B. Migdal 1959).

解 阱壁的方程为

$$\frac{x^2+y^2}{a^2}+\frac{z^2}{c^2}=1,$$

通过变量变换:$x\to ax/R$, $y\to ay/R$, $z\to cz/R$. 上式化成 $x^2+y^2+z^2=R^2$. 这是半径为 R 的球方程.这个变换把粒子的哈密顿量 $\hat{H}=\hat{\mathbf{p}}^2/2M=-\hbar^2\Delta/2M$ (M 为粒子质量,能量则从阱底算起)变成 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$,其中

$$\hat{H}_0 = -\hbar^2\Delta/2M,$$

$$\hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{R^2}{a^2}-1\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\left(\frac{R^2}{c^2}-1\right)\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right].$$

从而把椭球阱中的运动化成了球阱中运动的问题. 如果这个椭球和半径为 $R=(a^2c)^{1/3}$ 的球差不多, 则 $\hat{V}$ 可看作微扰. 如把椭球度 β ($|\beta|\ll1$) 按下式定义

$$a\approx R\left(1-\frac{1}{3}\beta\right),\quad c\approx R\left(1+\frac{2}{3}\beta\right),$$

微扰算符可写成

$$\hat{V} = \frac{\beta}{3M}(\hat{\mathbf{p}}^2-3\hat{p}_z^2).$$

一级微扰论中, 粒子能级与球阱能级的差别为

$$\Delta E_{nlm} = E_{nlm}-E_{nl}^{(0)} = \langle nlm|V|nlm\rangle,$$

l 和 m 是粒子角动量及其沿椭球轴的分量; n 是球阱中具有给定 l 值的能级编号, 它与 m 无关. 由于 $\mathbf{p}^2-3p_z^2$ 是不可约无迹张量 $\delta_{ik}\mathbf{p}^2-3p_ip_k$ 的 zz 分量, 根据(107.2)和(107.6), $\langle nlm|V|nlm\rangle$ 矩阵元正比于

$$(-1)^m\begin{pmatrix} l & 2 & l \\ -m & 0 & m\end{pmatrix},$$

因而

$$\langle nlm|V|nlm\rangle = \left(1-\frac{3m^2}{l(l+1)}\right)\langle nl0|V|nl0\rangle.$$

$3j$ 符号表见 §106.

其次,

$$\langle nl0|V|nl0\rangle = \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)}+\beta\frac{\hbar^2}{M}\left\langle nl0\left|\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right|nl0\right\rangle$$

$$= \frac{2}{3}\beta E_{nl}^{(0)}-\beta\frac{\hbar^2}{M}\int\left|\frac{\partial\psi_{nl0}}{\partial z}\right|^2 r^2dr do.$$

第一项中, 我们利用了球阱中的薛定谔方程 $\hat{H}_0\psi_{nlm}=E_{nl}^{(0)}\psi_{nlm}$; 第二项进行了分部积分. 采用(28.11)式的 Y_{l0}, 我们求出 $\psi_{nl0}=R_{nl}(r)Y_{l0}(\theta,\varphi)$ 的微商为

$$\frac{\partial}{\partial z}\psi_{nl0} = \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi_{nl0}$$

$$= \frac{i(l+1)}{\sqrt{4(l+1)^2-1}}\left(R'_{nl}-\frac{l}{r}R_{nl}\right)Y_{l+1,0}$$

$$+\frac{il}{\sqrt{4l^2-1}}\left(R'_{nl}+\frac{l+1}{r}R_{nl}\right)Y_{l-1,0}.$$

径部的积分用下列公式计算:

$$\int_0^\infty R_{nl}R'_{nl}r\,dr=-\frac{1}{2}\int_0^\infty R^2_{nl}dr,$$

$$\int_0^\infty R'^2_{nl}r^2dr=\frac{2M}{\hbar^2}E^{(0)}_{nl}-l(l+1)\int_0^\infty R^2_{nl}dr.$$

这些公式是用分部积分和径向薛定谔方程(33.3)导出的:

$$R''_{nl}+\frac{2}{r}R'_{nl}-\frac{l(l+1)}{r^2}R_{nl}=-\frac{2M}{\hbar^2}E^{(0)}_{nl}.$$

含有 R^2_{nl} 的该积项相消, 最后得

$$\Delta E_{nlm}=3\beta\frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}\left[\frac{m^2}{l(l+1)}-\frac{1}{3}\right]E^{(0)}_{nl}.$$

注意到

$$\frac{1}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}E_{nlm}=E^{(0)}_{nl},$$

说明多重谱线的"重心"没有位移.

§39. 久期方程

现在回到未受扰算符 $\hat{H}_0$ 的本征值具有简并时的情形. 我们用 $\psi^{(0)}_n, \psi^{(0)}_{n'}, \cdots$ 代表属于同一能量本征值 $E^{(0)}_n$ 的一套本征函数. 我们早已知道, 这一套本征函数的选择方式不是唯一的; 可以把它们线性组合起来, 从中任意选出 s 个独立的函数(s 为 $E^{(0)}_n$ 能级的简并度), 来代替原来的那套函数. 但是, 如果要求这些波函数在微扰的作用下改变都很小, 那末, 这套函数的选择方式就不再是任意的了.

现在我们把 $\psi^{(0)}_n$, $\psi^{(0)}_{n'}$, $\cdots$理解成为任意选定的一套未受扰本征函数. 在零级近似中, 正确的零级近似波函数应该是它们的线性组合, 呈 $c^{(0)}_n\psi^{(0)}_n+c^{(0)}_{n'}\psi^{(0)}_{n'}+\cdots$形式. 其中的组合系数可以和本征值的一级修正同时求出来, 其步骤如下.

我们写出 $k=n, n', \cdots$ 的(38.4)式，在一级近似中，把 $E=E_n^{(0)}+E^{(1)}$ 代入；至于 c_k，只要用零级近似值就足够了，即 $c_n=c_n^{(0)}$，$c_{n'}=c_{n'}^{(0)}$，…；$m\neq n, n'\cdots$ 的 $c_m=0$．于是得

$$E^{(1)}c_n^{(0)}=\sum_{n'}V_{nn'}c_{n'}^{(0)}$$

或

$$\sum_{n'}(V_{nn'}-E^{(1)}\delta_{nn'})c_{n'}^{(0)}=0, \tag{39.1}$$

其中的 n, n' 历取未受扰本征值 $E_n^{(0)}$ 所属各态的各种编号值．这是一套以 $c_n^{(0)}$ 为未知数的齐次线性方程组，如果这些未知数前的系数所组成的行列式等于零，这套方程就有非零解．因此可得下列方程：

$$|V_{nn'}-E^{(1)}\delta_{nn'}|=0. \tag{39.2}$$

这是一个 $E^{(1)}$ 的 s 次代数方程式，一般讲来具有 s 个不同的实根．这些根就是欲求的那个本征值的各种一级修正．(39.2)式称为**久期方程**①．我们注意到，各根之和等于所有对角元素 V_{nn}，$V_{n'n'}$，…之和(这个和等于久期方程中 $[E^{(1)}]^{s-1}$ 前面的系数)．

把(39.2)式的 s 个根依次代入方程组(39.1)中，解出后，可得 s 套 $c_n^{(0)}$ 系数，从而求得 s 个零级近似本征函数．

我们注意到，经过微扰以后，原来的简并能级一般讲来不再简并[(39.2)式一般讲来没有重根]；或者说，简并度被微扰所**解除**．简并度的解除可以是全部的，也可以是部分的（在后一种情况下，加入微扰后简并仍存在，但其简并度小于原来的简并度）．

也有可能发生这样的情形，由于某种原因，属于同一能级的各个简并态 n, n'，…之间的跃迁矩阵元全都非常小（甚至是零）．这

---

① 这个名词来自天体力学．

时，我们不但要计及一级矩阵元 $V_{nn'}$，还要计及高级的不同能级之间的跃迁矩阵元 V_{nm}($m\neq n, n'$, …)．我们来计算二级近似的 V_{mn} 矩阵元．

在(38.4)式中 $k=n$时，令式左的$E=E_n^{(0)}+E_n^{(1)}$(保留记号$E_n^{(1)}$，作为目前近似下的能量修正值)，并用 $c_n^{(0)}$ 代替 c_n．由于 $m\neq n$, n', …时所有 $c_m^{(0)}=0$, 我们有

$$E^{(1)}c_n^{(0)}=\sum_m V_{nm}c_m^{(1)}+\sum_{n'}V_{nn'}c_{n'}^{(0)}. \tag{39.3}$$

当 $k=m\neq n, n'$…时，精确到一级项为止，(38.4)式，给出

$$[E_n^{(0)}-E_m^{(0)}]c_m^{(1)}=\sum_{n'}V_{mn'}c_{n'}^{(0)},$$

故

$$c_m^{(1)}=\sum_{n'}\frac{V_{mn'}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}c_{n'}^{(0)}.$$

代入(39.3)式，得

$$E^{(1)}c_n^{(0)}=\sum_{n'}c_{n'}^{(0)}\left(\sum_m\frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}+V_{nn'}\right).$$

这组方程代替了(39.1)；方程组的相容条件又导致久期方程，它和(39.2)的差别在于作了下列替代：

$$V_{nn'}\to V_{nn'}+\sum_m\frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}. \tag{39.4}$$

例　　题

1. 求一个两重简并能级的零级近似波函数以及本征值的一级近似修正值．

解． (39.2)式现在呈下列形式：

$$\begin{vmatrix} V_{11}-E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22}-E^{(1)} \end{vmatrix}=0$$

(下标 1 和 2 对应于这个两重简并能级的两个任意选定的未受扰本征函数 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$). 解之,得

$$E^{(1)}=\frac{1}{2}[(V_{11}+V_{22})\pm\hbar\omega^{(1)}], \tag{1}$$

其中,记号 $\qquad \hbar\omega^{(1)}=\sqrt{(V_{11}-V_{22})^2+4|V_{12}|^2}$.

代表两个修正能级 $E^{(1)}$ 之差. 再解具有以上 $E^{(1)}$ 值的(39.1)式, 可得零级近似归一化波函数 $\psi^{(0)}=c_1^{(0)}\psi_1^{(0)}+c_2^{(0)}\psi_2^{(0)}$ 中的系数. 其值为

$$c_1^{(0)}=\left\{\frac{V_{12}}{2|V_{12}|}\left[1\pm\frac{V_{11}-V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}, \tag{2}$$

$$c_2^{(0)}=\pm\left\{\frac{V_{12}}{2|V_{12}|}\left[1\mp\frac{V_{11}-V_{22}}{\hbar\omega^{(1)}}\right]\right\}^{1/2}.$$

2. 推导一级近似的本征函数修正式, 以及二级近似的本征值修正式.

解. 我们假定 $\psi_n^{(0)}$ 已经是正确的零级近似波函数组. 由这些波函数所定义的 $V_{nn'}$ 矩阵对下标 n, n' (属于同一简并能级的一组函数)而言显然是对角的, 并且对角元素 V_{nn}, $V_{n'n'}\cdots$ 分别等于一级近似中的各种修正值 $E_n^{(1)}$, $E_{n'}^{(1)}$, $\cdots$.

现在来考虑本征函数 $\psi_n^{(0)}$ 的微扰问题. 在零级近似中, $E=E_n^{(0)}$、$c_n^{(0)}=1$、$m\neq n$ 的 $c_m^{(0)}=0$. 在一级近似中, 我们有 $E=E_n^{(0)}+V_{nn}$, $c_n=1+c_n^{(1)}$, $c_m=c_m^{(1)}$. 写出 $k\neq n, n'\cdots$ 的方程组(38.4), 保留其中的一级项:

$$(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})c_k^{(1)}=V_{kn}c_n^{(0)}=V_{kn}$$

故

$$c_k^{(1)}=V_{kn}/(E_n^{(0)}-E_k^{(0)}), \quad k\neq n, n', \cdots \tag{1}$$

其次, 我们写出 $k=n'$ 的方程式, 保留其中的二级项:

$$E_n^{(1)}c_{n'}^{(1)}=V_{n'n'}c_{n'}^{(1)}+\sum_m{}' V_{n'm}c_m^{(1)}$$

(m 的求和式中略去 $m=n, n', \cdots$ 的项). 把 $E_n^{(1)}=V_{nn}$ 以及(1)式中的 $c_m^{(1)}$ 代入, $n'\neq n$ 时得

$$c_{n'}^{(1)}=\frac{1}{V_{nn}-V_{n'n'}}\sum_m{}'\frac{V_{n'm}V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}, \tag{2}$$

(这个近似中的 $c_n^{(1)}$ 等于零). ① (1)式和(2)式确定了该组本征函数在一级近

① 注意(1)和(2)中的各量必须很小(这是本微扰法的适用条件). 这个条件只要求属于不同能级的跃迁矩阵元满足条件 (38.9). 至于属于同一简并能级的跃迁矩阵元, 可由久期方程精确(在一定的意义下)算出.

似中的修正值 $\psi_n^{(1)}=\sum_m c_m^{(1)}\psi_m^{(0)}$.

最后，写出 $k=n$ 时(38.4)式中的二级项，可得下式所示的二级能量修正:

$$E_n^{(2)}=\sum_m{}' \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n^{(0)}-E_m^{(0)}}, \tag{3}$$

上式在形式上等同于(38.10)式.

3. 设有一系统，在 $t=0$ 时刻处于两重简并能级的 $\psi_1^{(0)}$ 态中. 在某一恒定微扰的作用下发生跃迁. 求 t 时刻该系统跃迁到同一能级的 $\psi_2^{(0)}$ 态的几率.

解. 我们令正确的零级近似波函数为

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2,\quad \psi'=c_1'\psi_1+c_2'\psi_2,$$

其中的 c_1, c_2 和 c_1', c_2' 就是题 1 的(2)式所确定的两对系数(为简单计我们把所有各量中的标号 $^{(0)}$ 全部略去).

反之，有

$$\psi_1=\frac{c_2'\psi-c_2\psi'}{c_1c_2'-c_1'c_2}.$$

ψ 和 ψ' 是分属于受扰能量值 $E+E^{(1)}$ 和 $E+E^{(1)'}$ 的两个态，其中的 $E^{(1)}$ 和 $E^{(1)'}$ 是题 1 中的(1)式所示的两个修正值. 引入时间因子后，就过渡到与时间有关的波函数:

$$\Psi_1=\frac{e^{-(i/\hbar)Et}}{c_1c_2'-c_1'c_2}\left[c_2'\psi e^{-(i/\hbar)E^{(1)}t}-c_2\psi' e^{-(i/\hbar)E^{(1)'}t}\right]$$

($t=0$ 时，$\Psi_1=\psi_1$). 最后，再把上式中的 ψ 和 ψ' 表成 ψ_1 和 ψ_2, Ψ_1 就变成 ψ_1 和 ψ_2 的线性组合，其组合系数与时间有关. ψ_2 函数前系数的模量平方值就是欲求的跃迁几率 w_{21}. 把题 1 中的(1)式和(2)式代入，算出

$$w_{21}=\frac{2|V_{12}|^2}{(\hbar\omega^{(1)})^2}\{1-\cos\omega^{(1)}t\}.$$

我们看到，这个几率随时间周期性地变化，其频率为 $\omega^{(1)}$.

当时间 t 远小于本题中的周期时，上式的曲括号与 t^2 成正比，从而 w_{21} 也与 t^2 成正比: $w_{21}=|V_{12}|^2t^2/\hbar^2$. 此式可用下节所给的方法[应用(40.4)]十分简单地获得.

§40. 与时间有关的微扰

现在研究明显地依赖于时间的微扰. 一般讲来, 我们在这种情况下谈不上本征值的修正问题, 因为当哈密顿量依赖于时间时[例如受扰后的算符为 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}(t)$], 能量不再守恒, 因而也就不存在定态. 我们在这里提出的问题, 只是从未扰系统的定态波函数出发, 对该波函数进行近似计算.

为此, 我们应用一种方法, 类似于求解线性微分方程组时熟知的常数变易法(P. A. M. Dirac, 1926). 设 $\Psi_k^{(0)}$(含有时间因子)为未扰系统的定态波函数. 此时, 未受扰波动方程的一个任意解可以表成 $\Psi=\sum_k a_k\Psi_k^{(0)}$ 的形式. 现在来求下列受扰方程的解:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=(\hat{H}_0+\hat{V})\Psi, \tag{40.1}$$

把这个解表成以下的求和式:

$$\Psi=\sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}, \tag{40.2}$$

其中的展开系数都是时间的函数. 把(40.2)式代入(40.1)式中, 忆及所有的 $\Psi_k^{(0)}$ 函数都满足下列方程:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k^{(0)}}{\partial t}=\hat{H}_0\Psi_k^{(0)},$$

我们得

$$i\hbar\sum_k\Psi_k^{(0)}\frac{da_k}{dt}=\sum_k a_k\hat{V}\Psi_k^{(0)}.$$

上式两边左乘 $\Psi_m^{(0)*}$ 后, 积分得

$$i\hbar\frac{da_m}{dt}=\sum_k V_{mk}(t)a_k, \tag{40.3}$$

其中的

$$V_{mk}(t)=\int\Psi_m^{(0)*}\hat{V}\Psi_k^{(0)}dq$$

$$=V_{mk}e^{i\omega_{mk}t},\quad \omega_{mk}=\frac{E_m^{(0)}-E_k^{(0)}}{\hbar}$$

为含有时间因子的微扰项矩阵元(必须注意，当 $\hat{V}$ 显含 t 时，V_{mk} 也是时间的函数).

我们取第 n 个定态的波函数作为未受扰波函数，(40.2)式中的相应系数值为 $a_n^{(0)}=1, k\neq n$ 的 $a_k^{(0)}=0$. 求一级近似时，(40.3)式左边的 a_k 写成 $a_k=a_k^{(0)}+a_k^{(1)}$, 右边则用 $a_k=a_k^{(0)}$ 代入(因为其中已经包含了一级小量 V_{mk}). 结果得

$$i\hbar\frac{da_k^{(1)}}{dt}=V_{kn}(t). \tag{40.4}$$

为了能够表明所算的修正究竟属于哪个未受扰函数,我们在 a_k 系数中加进第二个下标,写成

$$\Psi_n=\sum_k a_{kn}(t)\Psi_k^{(0)}.$$

据此,我们可以把(40.4)式的积分结果写成以下的形式:

$$a_{kn}^{(1)}=-\left(\frac{i}{\hbar}\right)\int V_{kn}(t)dt=-\left(\frac{i}{\hbar}\right)\int V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}dt, \tag{40.5}$$

这个式子确定了一级近似波函数.

现在我们来更详细地考察微扰项 $\hat{V}$ 为时间的周期函数这一重要情形,$\hat{V}$ 的形式为

$$\hat{V}=\hat{F}e^{-i\omega t}+\hat{G}e^{i\omega t}, \tag{40.6}$$

其中的 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 都是和时间无关的算符. 由于 $\hat{V}$ 是厄密的,我们必须有

$$\hat{F}e^{-i\omega t}+\hat{G}e^{i\omega t}=\hat{F}^{+}e^{i\omega t}+\hat{G}^{+}e^{-i\omega t},$$

由此得 $\hat{G}=\hat{F}^{+}$, 即

$$G_{nm}=F^*_{mn}.\tag{40.7}$$

应用这个关系式，我们有

$$V_{kn}(t)=V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}$$
$$=F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}+F^*_{nk}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}.\tag{40.8}$$

代入(40.5)式并进行积分，我们得到下列波函数展开系数：

$$a^{(1)}_{kn}=-\frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)}-\frac{F^*_{nk}e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}.\tag{40.9}$$

这个表式只有分母都不等于零时①才能应用，即所有的 k (n 为给定)必须满足

$$E^{(0)}_k-E^{(0)}_n\neq\pm\hbar\omega.\tag{40.10}$$

许多应用问题中，要用到任一物理量 f 对受扰波函数而言的矩阵元．一级近似中我们有

$$f_{nm}(t)=f^{(0)}_{nm}(t)+f^{(1)}_{nm}(t),$$

其中的

$$f^{(0)}_{nm}(t)=\int\Psi^{(0)*}_n\hat{f}\Psi^{(0)}_m dq=f^{(0)}_{nm}e^{i\omega_{nm}t},$$

$$f^{(1)}_{nm}(t)=\int[\Psi^{(0)*}_n\hat{f}\Psi^{(1)}_m+\Psi^{(1)*}_n\hat{f}\Psi^{(0)}_m]dq.$$

把 $\Psi^{(1)}_n=\sum\limits_k a^{(1)}_{kn}\Psi^{(0)}_k$ 代入上式，式中的 $a^{(1)}_{kn}$ 由(40.9)式所确定，易得所求的表式为

$$f^{(1)}_{nm}(t)=-e^{i\omega_{nm}t}\sum_k\left\{\left[\frac{f^{(0)}_{nk}F_{km}}{\hbar(\omega_{km}-\omega)}+\frac{f^{(0)}_{km}F_{nk}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}\right]e^{-i\omega t}\right.$$
$$\left.+\left[\frac{f^{(0)}_{nk}F^*_{mk}}{\hbar(\omega_{km}+\omega)}+\frac{f^{(0)}_{km}F^*_{kn}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)}\right]e^{i\omega t}\right\}.\tag{40.11}$$

这个表式只有当每一项都不太大时才能应用，即所有的频率 ω_{kn}，ω_{km} 全都不能太接近于 ω．当 $\omega=0$ 时，上式回到(38.12)式．

① 精确讲来，这个表式中的分母都不能很小，否则 $a^{(1)}_{kn}$ 就不能远小于1．

以上给出的各种公式，都是对只具分立谱的未受扰能级而言的．但是这些公式可以立刻推广到还具连续谱的情形中去（和以前一样，我们所考虑的微扰是对分立谱中的态而言的）；这只要在分立谱能级的求和式中，简单地补充一项对连续谱的相应求积式就可以了．这些公式中的能量 $E_k^{(0)}$，现在不但能取分立谱中的各种数值，而且能取连续谱中的各种数值，但是必须保证（40.9）（40.11）式中的分母 $\omega_{kn}\pm\omega$ 没有一个等于零．如果连续谱处于整个分立谱能级的上面，那末，在这种常遇的情况下，除了（40.10）以外，尚需补充下列条件

$$E_{\min}^{(0)}-E_n^{(0)}>\hbar\omega, \tag{40.12}$$

其中 $E_{\min}^{(0)}$ 为该连续谱的最低能级．

例　　题

设有一周期性微扰（呈(40.6)形式），其频率 ω 满足 $E_m^{(0)}-E_n^{(0)}=\hbar(\omega+\varepsilon)$，$\varepsilon$ 是一个小量．求薛定谔方程第 n 个解和第 m 个解受这种周期微扰后的改变量．

解． 本节所讲的方法在这里不适用，因为(40.9)式中的 $a_{mn}^{(1)}$ 系数现在变得太大．我们要从精确方程(40.3)重新出发，该式中的 $V_{mk}(t)$ 由(40.8)式给出．很明显，(40.3)式右边的各个求和项中，最重要的贡献是来自这样一些项，这些项中的时间关系由微小频率 $\omega_{mn}-\omega$ 所确定．略去所有其它各项后，我们得到以下两个联立方程：

$$i\hbar da_m/dt=F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}a_n=F_{mn}e^{i\varepsilon t}a_n,$$

$$i\hbar da_n/dt=F_{mn}^*e^{-i\varepsilon t}a_m.$$

我们作下列替代

$$a_ne^{i\varepsilon t}=b_n,$$

得以下两个方程：

$$i\hbar\dot{a}_m=F_{mn}b_n,\quad i\hbar(\dot{b}_n-i\varepsilon b_n)=F_{mn}^*a_m.$$

消去 a_m 后，得

$$\ddot{b}_n-i\varepsilon\dot{b}_n+|F_{mn}|^2b_n/\hbar^2=0$$

这个方程组的两套独立解可以取成

$$a_n = Ae^{i\alpha_1 t}, \quad a_m = -A\hbar\alpha_1 e^{i\alpha_1 t}/F_{mn}^* \tag{1}$$

和

$$a_n = Be^{-i\alpha_2 t}, \quad a_m = B\hbar\alpha_2 e^{-i\alpha_2 t}/F_{mn}^*. \tag{2}$$

其中的 A 和 B 都是常数(它们由归一化条件确定),式中应用了下列记号:

$$\alpha_1 = -\frac{\varepsilon}{2} + \Omega, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon}{2} + \Omega, \quad \Omega = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + |\eta|^2}, \quad \eta = F_{mn}/\hbar.$$

因此,在所给微扰的作用下,函数 $\Psi_n^{(0)}$, $\Psi_m^{(0)}$ 变成函数 $a_n\Psi_n^{(0)} + a_m\Psi_m^{(0)}$,其中的 a_n 和 a_m 由(1)式及(2)式给出.

假定该系统在起始时($t=0$)处于 $\Psi_m^{(0)}$ 态. 在随后时刻,该系统就处于我们求得的两个函数的线性组合态 Ψ 中,该组合态当 $t=0$ 时变成 $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi = e^{\frac{i\varepsilon t}{2}}\left(\cos\Omega t - \frac{i\varepsilon}{2\Omega}\sin\Omega t\right)\Psi_m^{(0)} - \frac{i\eta^*}{\Omega}e^{-i\frac{\varepsilon t}{2}}\sin\Omega t\cdot\Psi_n^{(0)}. \tag{3}$$

$\Psi_n^{(0)}$ 前系数的模量平方为

$$\frac{|\eta|^2}{2\Omega^2}(1-\cos 2\Omega t). \tag{4}$$

这个式子给出了 t 时刻发现该系统处于 $\Psi_n^{(0)}$ 态的几率. 我们看到这个几率是一个频率为 2Ω 的周期函数,几率值在 0 与 $|\eta|^2/\Omega^2$ 之间变化.

$\varepsilon=0$ 时(严格共振),(4)式所示的几率变成

$$\frac{1}{2}(1-\cos 2|\eta|t),$$

它在 0 与 1 间周期性地变化;换句话说,该系统周期性地从 $\Psi_m^{(0)}$ 态跃迁到 $\Psi_n^{(0)}$ 态.

§41. 有限时间间隔微扰作用下的跃迁

现在假定微扰 $V(t)$ 只作用于某一有限时间间隔内[或者,当 $t\to\pm\infty$ 时,$V(t)$ 消失得足够快]. 并假定该系统在微扰作用之前(或者在 $t\to-\infty$ 时)处于(分立谱的)第 n 个态中. 在随后时刻,系统的态将由 $\Psi=\sum_k a_{kn}\Psi_k^{(0)}$ 函数所确定,一级近似时,其中的系数为

$$a_{kn} = a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}dt \quad (k\neq n),$$

$$a_{nn}=1+a_{nn}^{(1)}=1-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{nn}dt; \qquad (41.1)$$

(40.5)式中的积分限是这样选取的，使得 $t\to-\infty$ 时所有的 $a_{kn}^{(1)}$ 都趋于零．当微扰作用停止以后(或者在 $t\to+\infty$ 时)，a_{kn} 系数都取定值 $a_{kn}(\infty)$，该系统则处于下列波函数所描述的态中：

$$\Psi=\sum_k a_{kn}(\infty)\Psi_k^{(0)},$$

这个波函数又满足未受扰的波动方程，但是已不同于原来的 $\Psi_n^{(0)}$ 函数．根据一般规则，$a_{kn}(\infty)$ 系数的模量平方值确定了该系统具有能量值 $E_k^{(0)}$ 的几率、即该系统处于第 k 个定态的几率．

由此可见，在微扰作用下，该系统有可能从起初的定态过渡到任一其它定态．从初态(第 i 个定态)跃迁到末态(第 f 个定态)的几率等于①

$$w_{fi}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}dt\right|^2. \qquad (41.2)$$

现在来考虑一个微扰，它一经作用之后，将继续地作用下去(当然，它总是保持很小)．换句话说，$V(t)$ 当 $t\to-\infty$ 时趋于零，而当 $t\to+\infty$ 时趋向不等于零的某一有限值．这种情形下，(41.2)式不能直接应用，因为式中的积分是发散的．但是这种发散性从物理上讲来并不重要，并且很容易把它去掉．为此目的，我们进行分部积分：

$$a_{fi}=-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}dt=-\left[\frac{V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}}\right]_{-\infty}^{t}$$
$$+\int_{-\infty}^{t}\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\frac{e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}}dt.$$

第一项的数值在下限等于零，在上限与(38.8)式中的展开系数具

---

① 为一致起见，今后谈到跃迁几率时，初态和末态一律记作 i 和 f，这个几率的下标次序为 fi(不是 if)，与矩阵元的下标相同．

有相同的形式；式中多出一个周期因子 $e^{i\omega_{fi}t}$ 的原因，仅仅是由于上式中的 a_{fi} 是完备波函数 Ψ 的展开系数，而 § 38 中的 c_{fi} 是不含时的 ψ 函数的展开系数．这就很明显，$t\to\infty$ 时这一项的极限值，不过是原函数 $\Psi_i^{(0)}$ 在微扰的"恒定部分" $V(+\infty)$ 作用下所引起的改变，这种改变与跃迁到其它态没有什么关系．跃迁几率是由上式第二项的模量平方值给出的，并等于

$$w_{fi}=\frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}e^{i\omega_{fi}t}dt\right|^2. \tag{41.3}$$

对于从分立谱的态跃迁到连续谱中的态讲来，以上所得的这些公式也是成立的．其差别仅在于：当我们讲到从所给态（第 i 个态）出发跃迁到值域（见 § 38 末）介于 ν_f 和 $\nu_f+d\nu_f$ 之间的态时，跃迁几率式(41.2)应写成下列形式：

$$dw_{fi}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}V_{fi}e^{i\omega_{fi}t}dt\right|^2d\nu_f. \tag{41.4}$$

如果微扰 $V(t)$ 在数量级为周期 $\frac{1}{\omega_{fi}}$ 的时间间隔内变化得很少，则(41.2)或(41.3)式中的积分值也将很小．在极限情形下，当所加微扰变化得十分缓慢的时候，具有能量变化的(即频率 ω_{fi} 不等于零的)任何跃迁几率都趋于零．由此可见，当所加微扰变化得足够慢(或称**绝热微扰**)的时候，处于某一无简并定态中的系统仍将留在该态中(尚可参考 § 53)．

反之，在极快地"瞬时"加入微扰这一极限情形下，"加入时刻"的导数值 $\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}$ 变成无穷大．我们可以在 $\left(\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\right)e^{i\omega_{fi}t}$ 的积分式中，把变化得较慢的 $e^{i\omega_{fi}t}$ 因子取出积分号外，并令它等于该时刻所具有的数值．留下的积分就可以立刻算出，结果得

$$w_{fi}=\frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}. \tag{41.5}$$

当微扰本身并不太小时，也可求出瞬时微扰下的跃迁几率. 假定系统原处于哈密顿量 $\hat{H}_0$ 的某一本征函数 $\psi_i^{(0)}$ 所描述的态中. 如果“瞬时”地改变哈密顿量$\left(\text{这就是说，所用的时间远小于原来的第 } i \text{ 个态跃迁到其它态的周期} \frac{1}{\omega_{fi}}\right)$，则该系统的波函数“来不及”改变，仍留于微扰以前的态中. 但是，它并不是新哈密顿量 $\hat{H}$ 的本征函数，也就是说，$\psi_i^{(0)}$ 不再是定态. 根据量子力学的一般规则，该系统跃迁到某一新定态的几率 w_{fi} 是由 $\psi_i^{(0)}$ 函数对 $\hat{H}$ 的本征函数组 ψ_f 展开后的展开系数确定的：

$$w_{fi}=\left|\int \psi_i^{(0)}\psi_f^* dq\right|^2. \tag{41.6}$$

现在来证明，如果哈密顿量的改变量 $\hat{V}=\hat{H}-\hat{H}_0$ 很小，这个一般公式如何化回到(41.5)式. 以下两式

$$\hat{H}_0\psi_i^{(0)}=E_i^{(0)}\psi_i^{(0)},\ \hat{H}^*\psi_f^*=E_f\psi_f^*$$

分别各乘上 ψ_f^* 和 $\psi_i^{(0)}$ 后，对 dq 积分，并逐项相减. 再利用 $\hat{H}$ 算符的厄密性，可得

$$(E_f-E_i^{(0)})\int \psi_f^*\psi_i^{(0)}dq=\int \psi_f^*\hat{V}\psi_i^{(0)}dq.$$

如果微扰 $\hat{V}$ 很小，则一级近似下的 E_f 可用未微扰能级 $E_f^{(0)}$ 代替，而波函数 ψ_f（在上式右边的）相应地可用 $\psi_f^{(0)}$ 代替. 此时得

$$\int \psi_f^*\psi_i^{(0)}dq=\frac{1}{\hbar\omega_{fi}}\int \psi_f^{(0)*}\hat{V}\psi_i^{(0)}dq.$$

故(41.6)式变成了(41.5)式.

例　　题

1. 处于基态的一个带电振子上突然加入一个均匀电场，求该振子受此微扰后跃迁到激发态的几率.

解. 均匀电场中的振子势能(电场的作用力为 F)为

$$U(x)=\frac{m\omega^2}{2}x^2-Fx=\frac{m\omega^2}{2}(x-x_0)^2+常数$$

(其中的 $x_0=F/m\omega^2$)，故仍具振子形式(但平衡位置移动了)。因此受扰振子的定态波函数为 $\psi_k(x-x_0)$，而 $\psi_k(x)$ 是(23.12)式的振子波函数；初态波函数是(23.13)式的 $\psi_0(x)$。根据这些公式以及(23.11)式的厄密多项式，可得

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^{(0)}\psi_k dx=\frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k\pi k!}}e^{-\xi_0^2/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi\xi_0}\frac{d^k}{d\xi^k}e^{-\xi^2+2\xi\xi_0}d\xi,$$

式中引入了记号 $\xi_0=x_0\sqrt{m\omega/\hbar}$。分部积分 k 次以后，上式右边积分变成下列形式：

$$\xi_0^k\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2+\xi\xi_0}d\xi=\xi_0^k\sqrt{\pi}\,e^{\xi_0^2/4}.$$

故跃迁几率(41.6)为

$$w_{k0}=\frac{\bar{k}^k}{k!}e^{-\bar{k}},\quad \bar{k}=\frac{1}{2}\xi_0^2=F^2/2m\hbar\omega^3.$$

作为量子数 k 的函数，上式呈泊松分布形式，其中 $\bar{k}$ 是 k 的平均值。

当 F 很小，以致 $\bar{k}\ll1$ 时，微扰论可以适用。此时，跃迁到激发态的几率很小，并随 k 的增大而很快衰减，最大值为 $w_{10}\approx\bar{k}$。

相反的情形下，当 F 很大时($\bar{k}\gg1$)，激发振子的产生具有极大的几率；该振子仍留于基态的几率为 $w_{00}=e^{-\bar{k}}$。

2. 处于基态的原子核，受一急剧撞击后具有速度 v；撞击时间 τ 假定既小于电子周期，又小于 a/v(a 为原子线度)。求该原子在这种“冲击”影响下的激发几率(A. B. Migdal 1939)。

解. 变换到 K' 参考系，这个参考系与受撞后的原子核一起运动。由于条件 $\tau\ll a/v$，受撞期间的原子核可以认为实际上没有移动，因此，受扰刚结束时，参考系 K' 中的电子坐标与原参考系 K 中的电子坐标相等。初态波函数在 K' 参考系中为

$$\psi_0'=\psi_0\exp\Big(-i\mathbf{q}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a\Big),\quad \mathbf{q}=\frac{m\mathbf{v}}{\hbar},$$

其中的 ψ_0 为原子核未动时的基态波函数，指数幂中的 $\sum_a$ 是对该原子中所有的 Z 个电子求和。按(41.6)式，跃迁到第 k 个激发态的几率由下式确定：

$$w_{k0}=\Big|\langle k|\exp\Big(-i\mathbf{q}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a\Big)|0\rangle\Big|^2.$$

特别是当 $qa\ll 1$ 时，积分号内的指数因子可以展开．并由于 ψ_0 和 ψ_k 函数的正交性，注意 $\psi_k^*\psi_0$ 的积分等于零，故得

$$w_{k0}=\left|\langle k|(\mathbf{q}\cdot\sum_a\mathbf{r}_a)|0\rangle\right|^2.$$

3．求氢原子受突然"冲击"后激发和电离的总几率（参考上题）．

解．欲求的总几率可按下式计算：

$$1-w_{00}=1-\left|\int\psi_0^2e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}dV\right|^2.$$

其中的 w_{00} 为原子仍留于基态的几率（氢原子基态波函数 $\psi_0=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}$；$a$ 为玻尔半径）．算出积分后得

$$1-w_{00}=1-\frac{1}{\left(1+\frac{1}{4}q^2a^2\right)^4}.$$

在 $qa\ll 1$ 的极限情形下，这个几率变成 $1-w_{00}\approx q^2a^2$ 而趋于零．当 $qa\gg 1$ 时，$1-w_{00}\approx 1-(2/qa)^8$ 趋于 1．

4．原子序数 Z 很大的原子核进行 β 衰变．求该原子 K 层电子的逸出几率．β 粒子的速度假定大于 K-电子的速度（A. B. Migdal, E. L. Feinberg, 1941）．

解[①]．在上述条件下，β-粒子穿过 K 层的时间小于电子的绕核周期，因而核电荷的变化可以看作是瞬时的．电荷变化所引起的核电场改变量 $V=1/r$ 很小（1 与 Z 之比），起着微扰的作用．按(41.5)式，能量[②]为 $E_0=-Z^2/2$ 的两个 K 层电子中，有一个电子跃迁到能量介于 $E=k^2/2$ 和 $E+dE$（$dE=kdk$）的连续谱区间内的几率为

$$dw=2\frac{4|V_{0k}|^2}{(k^2+Z^2)^2}dk.$$

在决定矩阵元 V_{0k} 的表式中，近核处（$\sim 1/Z$）的积分区间最重要．这时连续谱状态波函数仍可利用类氢原子的表式．末态电子的角动量必为 $l=0$（等于初态的角动量）．利用 §36 得到的 R_{10} 和按 $k/2\pi$ 标度归一化的 R_{k0} 函数以及数学附录中的(f.3)式，得[③]

---

① 题 4 和题 5 中应用了原子单位．

② 对 K 电子，今后将用类氢原子态（参考 §74）．

③ 计算时最好采用库伦单位，最后结果中再换成原子单位．

$$\left(\frac{1}{r}\right)_{0k}=\frac{4\sqrt{2\pi k}\left(1+\frac{ik}{Z}\right)^{iZ/k}\left(1-\frac{ik}{Z}\right)^{-iZ/k}}{\sqrt{1-e^{-2\pi Z/k}}\left(1+\frac{k^2}{Z^2}\right)},$$

由于

$$|(1+i\alpha)^{i/\alpha}|^2=\exp\left(-2\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\right),$$

最后得

$$dw=\frac{2^{9}}{Z^4\left(1+\frac{k^2}{Z^2}\right)^4}f\left(\frac{k}{Z}\right)k\,dk,$$

并有

$$f(\alpha)=\frac{1}{1-e^{-2\pi/\alpha}}\exp\left(-4\frac{\operatorname{arctg}\alpha}{\alpha}\right).$$

$f(\alpha)$函数的极限值为

$$\alpha\ll 1\text{ 时 }f=e^{-4},\quad \alpha\gg 1\text{ 时 }f=\alpha/2\pi.$$

dw 对逸出电子的所有能量积分，可得 K 层电离的总几率．数值计算后，得 $w=0.65Z^{-2}$.

5．原子序数 Z 很大的原子核进行 α 衰变．求该原子 K 层电子的逸出几率．α 粒子的速度小于 K 电子的速度，但是它从原子核内逸出的时间小于电子的绕核周期(A. B. Migdal 1941、J. S. Levinger. 1953)．

解．α 粒子刚逸出时，作用于电子的微扰还是绝热微扰．因此，所求效应主要取决于绝热被破坏那一微扰“加入时刻”附近的时间间隔．此时的 α 粒子虽已逸出原子核并作自由运动，但仍处于比 K 层电子的轨道半径来得小的距离内．α 粒子和原子核的联合场与纯库伦场 Z/r 的差别，代表了致使原子电离的微扰作用 V．原子量分别为 4 和 $A-4$ 电荷分别为 2 和 $Z-2$ 相互距离为 vt（v 是 α 粒子和原子核的相对速度）的两个粒子的偶极矩等于

$$\frac{2(A-4)-4(Z-2)}{A}vt=\frac{2(A-2Z)}{A}vt.$$

故原子核和 α 粒子的势场的偶极项为①

$$V=\frac{2(A-2Z)}{A}vt\frac{z}{r^3},$$

式中的 z 轴沿速度 $\mathbf{v}$ 的方向．取电子运动方程 $\ddot{z}=-Zz/r^3$ 的矩阵元，可把

① 如果 $A-2Z$ 很小，还需考虑下一项四极矩项．

以上微扰V的矩阵元化成z的矩阵元，我们有

$$\left(\frac{z}{r^3}\right)_{0k}=\frac{(E-E_i)^2}{Z}z_{0k}.$$

按(41.2)式，两个K电子中有一个电子进行跃迁的几率为

$$dw=2\left|\int_0^{\infty}V_{0k}e^{i(E_k-E)t}dt\right|^2dk=\frac{8(A-2Z)^2v^2}{A^2Z^2}|z_{0k}|^2dk/2\pi.$$

计算此积分时，先在被积函数中引进一个阻尼因子$e^{-\lambda t}$，$\lambda>0$，积出后，再令$\lambda\to 0$，计算$z=r\cos\theta$的矩阵元时，由于初态的轨道角动量$l=0$，因此只有跃迁到$l=1$的态时$\cos\theta$的矩阵元才不等于零；故有

$$|(\cos\theta)_{01}|^2=(\cos^2\theta)_{00}=\frac{1}{3},\quad |z_{0k}|^2=\frac{1}{3}|r_{0k}|^2.$$

应用径函数R_{00}和R_{k1}算出r_{0k}后，结果得

$$dw=\frac{2^{11}(A-2Z)^2v^2}{3A^2Z^4\left(1+\frac{k^2}{Z^2}\right)^5}f\left(\frac{k}{Z}\right)kdk.$$

f函数已见题4.

§42. 周期微扰作用下的跃迁

在周期微扰的作用下跃迁到连续谱状态的几率，和以前的结果有所不同．设在$t=0$的起初时刻，系统处于分立谱的第i个定态中．假定周期微扰的频率ω满足

$$\hbar\omega>E_{\min}-E_i^{(0)},\tag{42.1}$$

其中的$E_{\min}$为连续谱的起始能量值．

根据§40的结果显然可知，起首要作用的态是能量E_f十分接近于共振能量$E_i^{(0)}+\hbar\omega$的那些态，亦即$\omega_{fi}-\omega$值很小的那些态．根据这一点，(40.8)式的微扰矩阵元中只要考虑（频率$\omega_{fi}-\omega$接近于零的）第一项就足够了．把这一项代入(40.5)式中进行积分，我们得

$$a_{fi}=-\frac{i}{\hbar}\int_0^t V_{fi}(t)dt=-F_{fi}\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}-1}{\hbar(\omega_{fi}-\omega)}.\tag{42.2}$$

积分下限的选定，要使$t=0$时$a_{fi}=0$，以便符合于所设的初始

条件.

由此求得的 a_{fi} 模量平方值为

$$|a_{fi}|^2=|F_{fi}|^2\cdot 4\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{fi}-\omega)t\right]\Big/\hbar^2(\omega_{fi}-\omega)^2. \quad (42.3)$$

很易看出，当 t 很大时，上式可以看作和 t 成正比的一个函数．证明时，只要注意到

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2\alpha t}{\pi t\alpha^2}=\delta(\alpha). \quad (42.4)$$

实际上，$\alpha\neq 0$ 时这个极限值等于零，但当 $\alpha=0$ 时我们有 $(\sin^2\alpha t)/t\alpha^2=t$，故其极限值为无穷大；最后，对 α 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分，我们有(作替代 $\alpha t=\xi$)

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2\alpha t}{t\alpha^2}d\alpha=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2\xi}{\xi^2}d\xi=1.$$

可见(42.4)式左边的函数实际上满足定义 δ 函数的所有条件．故 t 很大时我们有

$$|a_{fi}|^2=(1/\hbar^2)|F_{fi}|^2\pi t\delta\left(\frac{1}{2}\omega_{fi}-\frac{1}{2}\omega\right),$$

以 $\hbar\omega_{fi}=E_f-E_i^{(0)}$ 代入，并应用 $\delta(ax)=(1/a)\delta(x)$，得

$$|a_{fi}|^2=(2\pi/\hbar)|F_{fi}|^2\delta(E_f-E_i^{(0)}-\hbar\omega)t.$$

表式 $|a_{fi}|^2d\nu_f$ 等于从原态跃迁到 $d\nu_f$ 间隔内的一个态的几率．我们看到，当 t 很大时，它与从 $t=0$ 开始所经历的时间间隔成正比．单位时间内的跃迁几率 dw_{fi} 为①

$$dw_{fi}=(2\pi/\hbar)|F_{fi}|^2\delta(E_f-E_i^{(0)}-\hbar\omega)d\nu_f. \quad (42.5)$$

如所预料，除了跃迁到能量为 $E_f=E_i^{(0)}+\hbar\omega$ 的态外，这个几率等于零．如果该连续谱不存在简并能级，则 ν_f 可以径自取作能量值，此时 $d\nu_f$ "间隔"内的态就变成能量为 $E=E_i^{(0)}+\hbar\omega$ 的一个单

① 很易证明，当我们考虑了(40.8)式中曾被略去的第二项以后，得到一个补充项，这一项除以 t，当 $t\to\infty$ 时，趋于零．

态，跃迁到这个态的几率为

$$w_{Ei}=(2\pi/\hbar)|F_{Ei}|^2. \qquad (42.6)$$

还有另一种方法能导出(42.5)式，它在方法论上很有教益，此法中并不假定周期微扰是在 $t=0$ 时刻加入的，而是从 $t=-\infty$ 开始以指数规律 $e^{\lambda t}$ 逐渐地加入(绝热加入)，λ 是一个正的常数，以后让它趋于零．初始条件 $a_{fi}=0$ 现在适用于 $t=-\infty$ 时刻，微扰矩阵元变成

$$V_{fi}(t)=F_{fi}e^{i(\omega_{fi}-\omega)t+\lambda t},$$

(42.2)式变成

$$a_{fi}=-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{fi}(t)dt=-F_{fi}\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t+\lambda t}}{\hbar(\omega_{fi}-\omega-i\lambda)}. \qquad (42.7)$$

因而

$$|a_{fi}|^2=\frac{1}{\hbar^2}|F_{fi}|^2\frac{e^{2\lambda t}}{(\omega_{fi}-\omega)^2+\lambda^2},$$

每单位时间的跃迁几率由上式微商给出：

$$d|a_{fi}|^2/dt=2\lambda|a_{fi}|^2,$$

和(42.4)式一样，下式是成立的：

$$\lim_{\lambda\to 0}\frac{\lambda}{\pi(\alpha^2+\lambda^2)}=\delta(\alpha), \qquad (42.8)$$

利用上式取极限 $\lambda\to 0$，可得

$$\frac{d}{dt}|a_{fi}|^2\to\frac{2\pi}{\hbar^2}|F_{fi}|^2\delta(\omega_{fi}-\omega),$$

这就回到了(42.5)式．

§43. 连续谱中的跃迁

微扰论的一个重要应用，是计算恒定(与时间无关)微扰作用下连续谱中的跃迁几率．我们早就指出过，连续谱的态差不多总是简并的．用某种方式选好对应于某一给定能级的一套未受扰波函

数以后，我们可以把这个问题作如下处理：设在某一初始时刻，已知该系统处于其中的某一态中，试求跃迁到具有同一能量的另一态的几率．对从初态 i 跃迁到 ν_f 和 $\nu_f+d\nu_f$ 间隔内的态讲来，根据(42.5)式我们立刻得(改变式中的记号，并令该式中的 $\omega=0$)

$$dw_{fi}=(2\pi/\hbar)|V_{fi}|^2\delta(E_f-E_i)d\nu_f. \tag{43.1}$$

这个表式正如我们所预料的，除了 $E_f=E_i$ 以外都等于零：在恒定微扰的作用下，只有能量相同的态才能彼此跃迁．必须注意的是，对连续谱状态的跃迁而言，dw_{fi} 不能直接看作跃迁几率；甚至它的量纲也不一定是[1/时间]．在(43.1)式中，dw_{fi} 代表单位时间内的跃迁次数，其量纲依赖于连续谱波函数所选的归一化方式．①

我们来计算受扰后的波函数，它在微扰作用之前等于原来的未受扰波函数 $\psi_i^{(0)}$．采用§42末段所给的方法，我们可把微扰看作是按 $e^{\lambda t}$ 规律绝热地加入的，而 $\lambda\to0$．按(42.7)式，令 $\omega=0$，并更换记号，得

$$a_{fi}^{(1)}=V_{fi}\frac{\exp\{(i/\hbar)(E_f-E_i)t+\lambda t\}}{E_i-E_f+i\lambda\hbar}. \tag{43.2}$$

受扰波函数为

$$\Psi_i=\Psi_i^{(0)}+\int a_{fi}^{(1)}\Psi_f^{(0)}d\nu_f.$$

式中的积分延及整个连续谱②．把(43.2)式代入，得

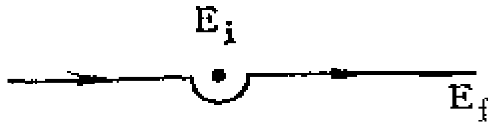
$$\Psi_i=\left[\psi_i^{(0)}+\int V_{fi}\psi_f^{(0)}\frac{d\nu_f}{E_i-E_f+i0}\right]\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_it\right). \tag{43.3}$$

---

① 此处所讲的理论包括很多现象，例如各种碰撞：系统无论在初态和末态都是一群自由粒子，而微扰就是它们之间的相互作用．波函数适当归一化后，(43.1)式就成为碰撞截面(见§126)．

② 如果还有分立谱，则在此式(以及随后的式子)中尚需加进对分立谱各态的求和项．

取极限 $\lambda\to 0$ 时，$e^{\lambda t}$ 因子变成 1. $+i0$ 项代表 λ 从正值趋于零时 $i\lambda$ 的极值，它确定了对变量 E_f 的积分方式（dE_f 是 $d\nu_f$ 中的一个因子，它和描述连续谱态的其它量的微分乘在一起）. 没有 $i\lambda$ 项，(43.3)的被积函数在 $E_f=E_i$ 处就会有极点，积分在极点附近将会发散. $i\lambda$ 项把这个极点移到复变量 E_f 的上半平面中去. 作完 $\lambda\to 0$ 的极限手续后，极点回到实轴上，但是我们知道，此时积分路径必须从极点的下面绕过去：



(43.4)

(43.3)式中的时间因子表明，这个函数和原来的未受扰函数属于同一能量 E_i. 换句话说，下列函数

$$\psi_i=\psi_i^{(0)}+\int\frac{V_{fi}}{E_i-E_f+i0}\psi_f^{(0)}d\nu_f$$

满足薛定谔方程

$$(\hat{H}_0+\hat{V})\psi_i=E_i\psi_i.$$

因此，所得表式自然和(38.8)式一致①.

上述计算相当于微扰论的一级近似. 不难算出它的二级近似，为此，我们需要推导 Ψ_i 的下一级近似表式. 采用 § 38 的方法（现在我们已经知道了处理“发散”积分的方法）容易做到这一点. 简单计算后，得

$$\Psi_i=\left\{\psi_i^{(0)}+\int\left[V_{fi}+\int\frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i-E_\nu+i0}\right]\right.$$
$$\left.\times\frac{\psi_f^{(0)}d\nu_f}{E_i-E_f+i0}\right\}e^{-(i/\hbar)E_i t}. \qquad (43.5)$$

将此式和(43.3)式比较，直接模拟(43.1)式，即能写出相应的

---

① 采用此式时，根据 ψ_i 在远距离处的渐近式中只能包含出射波（不能含入射波）这一条件，就能确定积分路径（见 § 136）.

跃迁几率(确切地说，是跃迁次数)公式：

$$dw_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{fi}+\int\frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i-E_\nu+i0}d\nu\right|^2\delta(E_i-E_f)d\nu_f. \tag{43.6}$$

矩阵元 V_{fi} 对于所考虑的跃迁讲来，有可能等于零．此时一级近似为零，(43.6)式变成

$$dw_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\int\frac{V_{f\nu}V_{\nu i}}{E_i-E_\nu}d\nu\right|^2\delta(E_i-E_f)d\nu_f. \tag{43.7}$$

应用上式时，$E_\nu=E_i$ 点一般不是被积函数的极点，于是对 E_ν 的积分方式就无关紧要了，积分可沿实轴进行．

$V_{f\nu}$ 和 $V_{\nu i}$ 都不等于零的那些 ν 态，通常称作 $i\to f$ 跃迁的中间态．直观地讲，好像这种跃迁分成 $i\to\nu$ 和 $\nu\to f$ 两步走（当然，这只是一种口头上的说法）．也有可能 $i\to f$ 的跃迁不能通过一个而要连接通过好几个中间态才能发生．(43.7)式可以立即推广到这种情形，例如，如果需要两个中间态，则有

$$dw_{fi}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\int\frac{V_{f\nu'}V_{\nu'\nu}V_{\nu i}}{(E_i-E_{\nu'})(E_i-E_\nu)}d\nu d\nu'\right|^2\delta(E_f-E_i)d\nu_f. \tag{43.8}$$

最后，为了澄清取(43.4)的积分路径的数学含义，我们来证明下列公式：

$$\int\frac{f(x)dx}{x-a-i0}=P\int\frac{f(x)dx}{x-a}+i\pi f(a), \tag{43.9}$$

式中积分沿着包括 $x=a$ 点在内的实轴段．如果我们沿着半径为 ρ 的一个半圆绕过极点 $x=a$，我们发现，整个积分等于沿实轴从下限积到 $a-\rho$ 再从 $a+\rho$ 积到上限的两个积分，再加上被积函数在极点处的留数的 $i\pi$ 倍．取极限 $\rho\to0$ 时，沿实轴的两个积分就变成沿整段的主值积分（用 P 表示），结果就是(43.9)式，该式也可用符号形式表成

$$\frac{1}{x-a-i0}=P\frac{1}{x-a}+i\pi\delta(x-a), \qquad (43.10)$$

P 代表对 $f(x)/(x-a)$ 的积分取主值.

§44. 能量的测不准关系

我们来考虑由相互作用很弱的两个部分所组成的一个系统. 假定在某一时刻,已知这两个部分都具有确定的能量值,我们把它记作 E 和 ε. 经过某一时间间隔 Δt 以后,再测能量;所得的 E', ε' 值一般讲来和 E, ε 并不相同. 容易求出测量结果之差 $E'+\varepsilon'-E-\varepsilon$ 的最可几值所具有的数量级.

根据 $\omega=0$ 的(42.3)式,系统在不含时的微扰作用下,经过时间 t 后从能量为 E 的态跃迁到能量为 E' 的态所具有的跃迁几率与下式成正比:

$$\sin^2[(E'-E)t/2\hbar]/(E'-E)^2.$$

由此可知,差 $E'-E$ 的最可几值具有 $\hbar/t$ 的数量级.

把这个结果用到目前考虑的情形中(以两个子系统间的相互作用为微扰),我们得到以下的关系式:

$$|E-\varepsilon-E'-\varepsilon'|\Delta t\sim\hbar. \qquad (44.1)$$

由此可见,时间间隔 Δt 愈短,观测到的能量变化就愈大. 重要的是,$\hbar/\Delta t$ 这个数量级和微扰本身的数值无关. 不管子系统间的相互作用弱到什么地步,由(44.1)式确定的能量变化值都能观察到. 这个结果是量子理论所特有的,并且具有深刻的理物意义. 它表明,通过两次测量来验证量子力学中的能量守恒律只有 $\hbar/\Delta t$ 数量级的精确度,其中的 Δt 为两次测量之间的时间间隔.

(44.1)式通常称为**能量的测不准关系式**. 但是必须强调指出,它的含义与坐标和动量的测不准关系式 $\Delta p\Delta x\sim\hbar$ 完全不同. 在后一个关系式中,Δp 和 Δx 为同一时刻的动量和坐标的测不准

值；它表明了这两个量不能同时具有定值．而另一方面，能量 E，ε 却不论在哪一时刻都可以任意精确地进行测量．(44.1)式中的 $(E+\varepsilon)-(E'+\varepsilon')$ 为能量 $E+\varepsilon$ 在两个不同时刻的精确测量值之差，并不是同一给定时刻的能量测不准值．

如果把 E 看作某一系统的能量，把 ε 看作"测量仪器"的能量，我们就可以说，它们之间的相互作用能量只能估计到 $\hbar/\Delta t$ 的程度为止．令 ΔE，$\Delta\varepsilon$，…为这些量的测量误差．在最好的情形下，当 ε 和 ε' 已精确知道时 $(\Delta\varepsilon=\Delta\varepsilon'=0)$，我们有

$$\Delta(E-E')\sim\hbar/\Delta t. \tag{44.2}$$

根据这个式子，我们可以导出有关动量测量的若干重要结论．粒子（为确定起见，我们把它说成为电子）动量的测量过程，可以用该电子与某一其它粒子（称为"测量"粒子）的碰撞来实现，这个"测量"粒子在碰撞前后的动量假定可以精确地测定①．如果把动量守恒律应用到这个碰撞问题中，可得三个方程式（一个矢量方程的三个分量式），具有六个未知数（碰撞前后电子动量的分量数）．如果该电子与许多"测量"粒子进行连续碰撞，并对每一次碰撞应用动量守恒律，则方程数可以大大增加．可是未知数（碰撞中的电子动量）的数目也随之增加，并且易于证明，不管碰撞多少次，未知数的数目总比方程数多出三个．因此，为了测定电子的动量起见，除了动量守恒律外，有必要在每一次碰撞中应用能量守恒律．但是我们已经知道，应用后一个定律只能得到 $\hbar/\Delta t$ 数量级的精确度，Δt 为测量过程始末的时间间隔．

为简化以后的讨论计，最好考虑一个假想的理想实验，其中的"测量粒子"是一个全反射的平面镜；这时重要的只是垂直于该平面镜的那个动量分量．为了确定粒子的动量 P，根据动量守恒律

---

① 在这里的分析中，这个"测量"粒子的能量等于多少并不重要．

和能量守恒律给出下列方程:

$$p'+P'-p-P=0, \tag{44.3}$$

$$|\varepsilon'+E'-\varepsilon-E|\sim\hbar/\Delta t, \tag{44.4}$$

式中的 P, E 为粒子的动量和能量, p, ε 为平面镜的动量和能量;不带撇的和带撇的分别标志碰撞前后时刻的量."测量粒子"的 p, p', $\varepsilon, \varepsilon'$ 诸量,假定都是精确知道的,它们的误差都等于零. 那末对其余各量的误差讲来,由上式得

$$\Delta P=\Delta P', \quad \Delta E'-\Delta E\sim\hbar/\Delta t.$$

可是 $\Delta E=(\partial E/\partial P)\Delta P=v\Delta P$, v 为该电子(碰撞之前)的速度. 同理有 $\Delta E'=v'\Delta P'=v'\Delta P$. 从而我们得

$$(v_x'-v_x)\Delta P_x\sim\hbar/\Delta t. \tag{44.5}$$

我们在速度和动量下面都加上了一个下标 x. 这是为了强调这一式子对每一种分量分别讲来都是成立的.

这就是欲求的关系式. 它表明电子动量的测量(具有给定的精确度 ΔP)必然引起该电子的速度改变(亦即动量本身的改变). 测量过程的历时愈短,这种改变就愈大. 只有 $\Delta t\to\infty$ 时, 这种速度改变才能任意地小, 但是占有长时间的动量测量只有对自由粒子才有意义. 动量测量在经历短时间间隔后的不可重复性以及量子力学中测量的"两面性"——一个物理量的测量值与测量过程结束之后它所采取的数值之间加以区别的必要性——在这里表现得特别清楚[①].

本节之初根据微扰论所得的结论, 也可以用另一种观点推导出来,这就是考虑某一系统在某种微扰作用下的衰变问题. 设 E_0 为该系统的一个能级, 这个能级是在完全略去衰变可能性的假定下计算出来的. 令 τ 为系统处于这个态的寿命, 也就是每单位时

① (44.5)式以及能量测不准关系的物理含义是由 N. 玻尔给出的(1928).

间衰变几率值的倒数．然后用同样的方法，我们可得

$$|E_0-E-\varepsilon|\sim\hbar/\tau, \tag{44.6}$$

其中的 E，ε 为该系统衰变之后形成的那两个部分的能量．$E+\varepsilon$ 可以看作衰变前的系统能量的一个估计值．因此所得的式子表明，一个处于"准稳"态的可衰变系统的能量，只能确定到 $\hbar/\tau$ 数量级为止．这个量通常称为该能级的**宽度** Γ．故

$$\Gamma\sim\hbar/\tau. \tag{44.7}$$

§ 45．以势能作微扰

粒子在外场中的整个势能如果可以当作微扰来处理，这种情形值得专门考虑，此时的未受扰薛定谔方程就是该粒子的自由运动方程：

$$\triangle\psi^{(0)}+k^2\psi^{(0)}=0,\ k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}=\frac{p}{\hbar}, \tag{45.1}$$

并具有平面波解．自由运动的能谱是连续的，因此我们现在所考虑的是连续谱微扰论中的一个独特情形．这个问题的直接求解，要比应用普遍公式更为方便．

一级近似的波函数修正 $\psi^{(1)}$ 满足下列方程：

$$\triangle\psi^{(1)}+k^2\psi^{(1)}=\frac{2mU}{\hbar^2}\psi^{(0)}, \tag{45.2}$$

式中的 U 为势能．根据电动力学我们知道，上式之解可以写成**推迟势**形式，即下列形式①：

$$\psi^{(1)}(x,y,z)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\psi^{(0)}U(x',y',z')e^{ikr}dV'/r, \tag{45.3}$$

其中的

① 这是(45.2)式的一个特解，其中还可以加进一个未受扰方程(45.1)式的任意解，即(45.2)式的右边等于零时的任意解．

$$dV' = dx'dy'dz', \quad r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2.$$

现在来阐明势场U应该满足什么样的条件才能看作微扰. 微扰论的适用条件已经包含在$\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$这个要求内. 设$a$为该势场显著地不等于零的那个区域空间尺度的数量级. 我们首先假定该粒子的能量十分小, 以致ka的数量级至多等于1. 此时(45.3)被积函数中的e^{ikr}因子在数量级的估计中并不重要, 该积分的数量级为$\psi^{(0)}|U|a^2$, 故

$$\psi^{(1)} \sim m|U|a^2\psi^{(0)}/\hbar^2.$$

我们就得下列条件

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (ka \lesssim 1). \tag{45.4}$$

要注意的是, 此式右边具有简单的物理含义; 它等于封闭在线度为a的体积内的一个粒子所具有的动能数量级 (因为根据测不准关系, 粒子动量的数量级为$\hbar/a$).

我们来考虑一个特殊情形, 设有一个十分浅的势阱, 满足(45.4)式所给的条件. 容易证明, 在这样的势阱中并不存在负能级(R. Peierls 1929); 对一个球对称的势阱讲来, 这种特殊情形已经在§33的例题中证明过. 实际上, 当$E=0$时, 未受扰波函数变成一个常数, 可以任意选定这个常数, 我们暂定它等于1; $\psi^{(0)}=1$. 由于$\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, 在势阱中运动的波函数$\psi = 1+\psi^{(1)}$显然到处不等于零; 这个本征函数是无节点的, 它属于基态, 因此$E=0$仍是该粒子的最小能量值. 由此可见, 如果势阱足够地浅, 那末该粒子只能作无限运动; 这个粒子不能被势阱所"俘获". 必须注意到, 这是量子理论所特有的结果; 经典力学中的粒子在任意势阱中都能作有限运动.

应该强调指出, 以上所讲的只是针对三维势阱而言的. 在一维或两维势阱中(即在这样的势阱中, U只是一个或两个坐标变量

的函数)，总可以存在负能级(见本节之末的例题). 原因在于，在一维或两维情形中，目前考虑的微扰论当能量E等于零(或很小)时不再适用①.

在高能量情形下，此时有$ka\gg 1$，被积函数中的e^{ikr}因子起着重要作用，并使积分值显著地减小. 这种情形下(45.3)式之解可以变换成另一种形式；为了推导这种形式，最好回到方程(45.2)直接求解. 我们把微扰前的运动方向取作x轴：则未受扰波函数的形式为$\psi^{(0)}=e^{ikx}$(常数因子暂定为1). 我们来求下式之解：

$$\triangle\psi^{(1)}+k^2\psi^{(1)}=\frac{2m}{\hbar^2}Ue^{ikx},$$

令$\psi^{(1)}=e^{ikx}f$；鉴于所假定的k值很大，我们在$\triangle\psi^{(1)}$中只要保留e^{ikx}因子经过一次或两次微商后所得之项就可以了. 由此可得f的下列方程式：

$$2ik\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{2mU}{\hbar^2},$$

故

$$\psi^{(1)}=e^{ikx}f=-\frac{im}{\hbar^2k}e^{ikx}\int Udx. \qquad (45.5)$$

对这个积分进行估计，得$|\psi^{(1)}|\sim m|U|a/\hbar^2k$，因此这种情形下的微扰论适用条件为

$$|U|\ll\frac{\hbar^2}{ma^2}ka=\frac{\hbar v}{a}\ \ (ka\gg 1), \qquad (45.6)$$

其中的$v=k\hbar/m$是该粒子的速度. 我们注意到这个条件比(45.4)

---

① 在两维情形下，$\psi^{(1)}$可表为(根据二维波动方程的理论可知)类似于(45.3)的一个积分式，其中的$e^{ikr}dx'dy'dz'/r$被换成$i\pi H_0^{(1)}(kr)dx'dy'$，$H_0^{(1)}$为零阶的第一类汉克尔函数，而$r^2=(x-x')^2+(y-y')^2$. 当$k\to 0$时，这个汉克尔函数，从而整个积分式，均以对数方式趋向无穷大.

同理，在一维情形下，被积函数中含有因子$2\pi ie^{ikr}dx'/k$，其中的$r=|x-x'|$，当$k\to 0$时，$\psi^{(1)}$按$1/k$趋向无穷大.

来得弱．因此，在低能粒子情形下，如果一个势场可以当作微扰来处理，那末在高能情形下，这个势场一定仍能当作微扰来处理．反之就不一定正确了①．

这里所讲的微扰论的适用性，对库伦场而言尚须另行考虑．在 $U=\alpha/r$ 的场中，不可能分出一个有限空间区域，使得域外的 U 比域内的小得很多．把(45.6)式中的参量 a 改写成距离变量 r，就得欲求的适用条件；从而导出下列不等式：

$$\alpha/\hbar v \ll 1. \qquad (45.7)$$

由此可见，对高能粒子而言，库伦场可以当作微扰②．

最后，我们来推导一个公式，它能近似地给出某个粒子的波函数，只要这个粒子的能量 E 到处都远大于势能 U（不加其它条件）．在一级近似中，这个波函数和坐标的关系，与自由运动（其方向取作 x 轴）的情形相同．因此我们可设 ψ 是 $\psi=e^{ikx}F$ 形式，其中的 F 是一个坐标的函数，它与 e^{ikx} 相比变化得较慢（但是不能一般地认为它接近于一）．把它代入薛定谔方程中，可得 F 的方程式

$$2ik\frac{\partial F}{\partial x}=\frac{2m}{\hbar^2}UF, \qquad (45.8)$$

由此得

$$\psi=e^{ikx}F=\text{常数}\times e^{ikx}e^{-(i/\hbar v)\int U dx}, \qquad (45.9)$$

这就是欲求的表式．但需注意，此式在远距离处并不适用．在方程(45.8)中，我们略去了含有 F 二级微商的 $\triangle F$ 项．在远距离处，$\partial^2F/\partial x^2$ 和一级微商 $\partial F/\partial x$ 一起趋于零，但它对横坐标 y, z 的偏

---

① 一维情形下，微扰论的适用条件(45.6)式对所有的 ka 成立．三维情形下推得的(45.4)式对一维情形并不适用，因为所得的 $\psi^{(1)}$ 函数具有发散性（见前一附注）．

② 必须注意，对 $U=\alpha/r$ 的场而言，(45.5)式当 $x/\sqrt{(y^2+z^2)}$ 很大时积分是发散的（对数发散）．因此用微扰论求出的库伦场中的波函数，在绕 x 轴的狭圆锥内不能适用．

微商并不趋于零，只有满足 $x \ll ka^2$ 条件时，它们才能忽略掉.

例　　题

1. 试求一维浅势阱中的能级. 假定它已满足 (45.4) 式，并且积分 $\int_{-\infty}^{\infty} U dx$ 是收敛的.

解. 我们先假定能级 $|E| \ll |U|$，这个假定将被以后的结果所证实. 那末，在下列薛定谔方程的右边

$$d^2\psi/dx^2 = \frac{2m}{\hbar^2}[U(x) - E]\psi,$$

我们可以略去势阱范围内的 E，并把 ψ 看作常数，不失其普遍性，可令 ψ 等于1：

$$d^2\psi/dx^2 = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

此式对 dx 积分，积分限为 $\pm x_1$ 两点，并且 $a \ll x_1 \ll 1/\kappa$，其中的 a 为势阱宽度，而 $\kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$. 由于 $U(x)$ 的积分是收敛的，式右的积分可延伸到从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整个值域：

$$\left[\frac{d\psi}{dx}\right]_{-x_1}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty} U dx. \tag{1}$$

在远离势阱处，波函数是 $\psi = e^{\mp\kappa x}$ 的形式. 把它代入(1)式，我们得

$$-2\kappa = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty} U dx$$

或

$$|E| = \frac{m}{2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\infty} U dx\right]^2.$$

由此可见，能级是一个很小的量，比阱深高一个数量级(二级小量)，与假设相符.

2. 求二维浅势阱 $U = U(r)$ 中的能级(r 为平面中的极坐标)；假定积分 $\int_0^{\infty} rU dr$ 是收敛的.

解. 和上题一样做法，我们得到阱内的方程为

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}U.$$

此式对 r 从 0 到 r_1 积分(其中的 $a \ll r_1 \ll 1/\kappa$)，结果得

$$\left[\frac{d\psi}{dr}\right]_{r=r_1}=\frac{2m}{\hbar^2 r_1}\int_0^{\infty} rU(r)\,dr. \qquad (1)$$

在远离势阱处，两维自由运动的方程为

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0,$$

它有（无穷远处为零的）解 ψ = 常数 $\times H_0^{(1)}(i\kappa r)$；当这个函数的宗量值很小时，$H_0^{(1)}$ 中的首项与 $\log\kappa r$ 成正比．记住这一点，我们在 $r\sim a$ 处，把阱内外的 ψ 的对数导数等同起来[阱内的 ψ 对数导数等于(1)式的右边]，得

$$\frac{1}{a\log\kappa a}\approx\frac{2m}{\hbar^2 a}\int_0^{\infty}U(r)\,r\,dr,$$

由此得

$$|E|\sim\frac{\hbar^2}{ma^2}\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{m}\left|\int_0^{\infty}U\,r\,dr\right|^{-1}\right\}.$$

我们看到，能级比阱深（指数式地）小得很多．

第七章　准经典情形

§46. 准经典情形下的波函数

如果各粒子的德布罗意波长在所给问题中远小于确定该问题各种条件的特征尺度 L，该系统就接近于经典性质，正如波动光学当波长趋近于零时过渡到几何光学那样.

让我们对准经典系统的性质作进一步的研究. 为此，我们在薛定谔方程

$$\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a}\triangle_a\psi + (E-U)\psi = 0$$

中作下列替换:

$$\psi = e^{(i/\hbar)\sigma}. \tag{46.1}$$

对函数 σ 我们得到以下方程:

$$\sum_a \frac{1}{2m_a}(\nabla_a\sigma)^2 - \sum_a \frac{i\hbar}{2m_a}\triangle_a\sigma = E-U. \tag{46.2}$$

由于该系统的性质已经假定是准经典的，σ 就可展成 $\hbar$ 的幂级数:

$$\sigma = \sigma_0 + (\hbar/i)\sigma_1 + (\hbar/i)^2\sigma_2 + \cdots. \tag{46.3}$$

我们先考虑最简单的情形，即单粒子的一维运动. (46.2)式此时化简成

$$\frac{1}{2m}\sigma'^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma'' = E-U(x), \tag{46.4}$$

其中的撇号代表对坐标 x 的微商.

在一级近似中，可令 $\sigma=\sigma_0$，并在方程中略去含有 $\hbar$ 的项:

$$\frac{1}{2m}\sigma_0'^2 = E-U(x).$$

由此得

$$\sigma_0 = \pm\int\sqrt{2m[E-U(x)]}dx.$$

这个被积函数正好就是用坐标函数表出的该粒子的经典动量$p(x)$. 我们把根号前带有 + 号者定义为函数 $p(x)$，则有

$$\sigma_0 = \pm\int p dx, \quad p = \sqrt{2m(E-U)}, \tag{46.5}$$

这与波函数的极限表式(6.1)所预期的完全一致①. 只有(46.4)式左边的第二项远小于第一项时，这样的近似才是合理的，也就是必须有 $\hbar|\sigma''/\sigma'^2|\ll 1$ 或

$$|d(\hbar/\sigma')/dx|\ll 1.$$

在一级近似中，按(46.5)式我们有 $\sigma'=p$，故所得条件可写成

$$|d(\lambda/2\pi)/dx|\ll 1, \tag{46.6}$$

其中的 $\lambda(x)=2\pi\hbar/p(x)$ 是该粒子的德布罗意波长，它通过经典函数 $p(x)$ 表为 x 的函数. 因此我们得到了一个定量的**准经典条件**：该粒子的波长在 $x\sim\lambda$ 的间距内必须很少改变. 这里导出的公式不适用于不满足这个条件的空间区域.

条件(46.6)可以写成另一种形式，只要注意到

$$\frac{dp}{dx}=\frac{d}{dx}\sqrt{2m(E-U)}=-\frac{m}{p}\frac{dU}{dx}=\frac{mF}{p},$$

其中的 $F=-dU/dx$ 为粒子在外场中所受的经典力. 用此力表示可得：

$$m\hbar|F|/p^3\ll 1. \tag{46.7}$$

由此式可知，如果粒子的动量太小，准经典近似就不适用. 这种不

---

① 大家知道，$\int pdx$ 为作用量的不含时部分. 一个粒子的总的力学作用量 S 为 $S=-Et\pm\int pdx$. σ_0 中没有 $-Et$ 这一项，因为我们考虑的是不含时的波函数 ψ.

适用性,特别明显地表现在回点附近.所谓回点,就是从经典力学看来粒子在该点处应该停止前进,并开始反向运动.这些回点是由方程式 $p(x)=0$ 即 $E=U(x)$ 确定的.当 $p\to 0$ 时,德布罗意波长趋向无穷大,显然不能再假定它很小.

但是必须指出,准经典近似的成立只靠条件(46.6)或(46.7)有可能是不够的.原因在于,这个条件是从微分方程(46.4)各项的估计中导出的,而所略去的那项含有高阶导数.实际上,我们在估计中必须规定该式之解的各后继展开项都是一些小量,但这个要求并不能用略去一项小量来保证.譬如说,如果 $\sigma(x)$ 之解中含有一项,该项大体上随坐标 x 线性地增长,方程中的二次导数是一个小量并不能防止该项在足够远处变成很大.当势场能够延伸到远超过特征长度 L 的距离处,并在该处具有足够明显的变化时,就有可能发生上述情况;见后面对(46.11)式的讨论.因而准经典近似对于研究波函数在远距离处的行为讲来,并不成立.

我们来计算展式(46.3)中的次一项.由(46.4)式中 $\hbar$ 的一级项给出

$$\sigma_0'\sigma_1'+\frac{1}{2}\sigma_0''=0,$$

故

$$\sigma_1'=-\sigma_0''/2\sigma_0'=-p'/2p.$$

积分得

$$\sigma_1=-\frac{1}{2}\log p, \tag{46.8}$$

式中略去了积分常数.

将上式代入(46.3)和(46.1)中,我们得下列形式的波函数:

$$\psi=C_1 p^{-\frac{1}{2}}e^{(i/\hbar)\int p\,dx}+C_2 p^{-\frac{1}{2}}e^{-(i/\hbar)\int p\,dx}. \tag{46.9}$$

波函数中存在的 $1/\sqrt{p}$ 因子有一简单的解释.在 x 与 $x-dx$

坐标范围内发现粒子的几率由$|\psi|^2$所给出，它基本上和$1/p$成正比. 这正是我们对一个"准经典"粒子所预期的结果，因为在经典运动中，一个粒子在dx间隔内所经历的时间，与该粒子的速度(或动量)成反比.

在"经典禁区"内，该处的$E<U(x)$，函数$p(x)$成为纯虚量，从而指数上的量都成为实量. 波函数在这种区域内的一般形式为

$$\psi=\frac{C_1}{\sqrt{|p|}}e^{-\frac{1}{\hbar}\int|p|dx}+\frac{C_2}{\sqrt{|p|}}e^{\frac{1}{\hbar}\int|p|dx}. \tag{46.10}$$

但应记住，准经典近似的精确度，并不允许波函数中保留一个小的指数项，让它和大的指数项加在一起；在这种意义下，通常(46.10)式中的两项不允许同时都保留.

尽管通常用不到波函数中的高次项，但为了说明准经典近似精确度的某些特性起见，我们来推导展式(46.3)中的再下一项.

由(46.4)中的$\hbar^2$项得

$$\sigma_0'\sigma_2'+\frac{1}{2}\sigma_1'^2+\frac{1}{2}\sigma_1''=0,$$

故[σ_0和σ_1用(46.5)和(46.8)代入]

$$\sigma_2'=p''/4p^2-3p'^2/8p^3.$$

积分之(第一项用分部积分)，并引入力$F=pp'/m$，得

$$\sigma_2=\frac{1}{4}\frac{mF}{p^3}+\frac{1}{8}m^2\int\frac{F^2}{p^5}dx.$$

这种近似下的波函数具有下列形式:

$$\psi=e^{(i/\hbar)\sigma}=e^{(i/\hbar)\sigma_0+\sigma_1}(1-i\hbar\sigma_2)$$

或

$$\psi=\frac{常数}{\sqrt{p}}\left[1-\frac{1}{4}im\hbar F/p^3-\frac{1}{8}i\hbar m^2\int(F^2/p^5)dx\right]e^{(i/\hbar)\int pdx}. \tag{46.11}$$

指数前的系数中出现虚修正项，相当于波函数的周相中亦即

幂次的$(1/\hbar)\int pdx$上添加了一个修正项. 这个修正项正比于$\hbar$, 亦即数量级为λ/L.

(46.11) 式括号内的第二和第三项必须远小于1. 对第二项, 这一条件与(46.7)式相同; 对第三项的积分进行估计后可以知道, 仅当F^2在距离$\sim L$处足够快地趋于零时, 才能得出(46.7)式.

§47. 准经典情形中的边界条件

设$x=a$为一回点, 故$U(a)=E$, 并假定对所有$x>a$均有$U>E$, 故回点的右侧为经典禁区. 波函数应在该区内衰减. 离回点足够远处, 它具有下列形式:

$$\psi=\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right),\quad (x>a) \tag{47.1}$$

相当于(46.10)式中的第一项. 在这个回点的左侧, 波函数可用(46.9)式所示的薛定谔方程两个准经典解的实线性组合描述:

$$\psi=\frac{C_1}{\sqrt{p}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right)+\frac{C_2}{\sqrt{p}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx\right).\quad (x<a) \tag{47.2}$$

为了求出这个实线性组合中的系数, 有必要研究$x-a$之值从正[此时(47.1)式成立]到负时波函数的变化. 但这要通过回点的邻区, 该区内准经典近似不再成立, 需要考虑薛定谔方程的精确解. 对于小的$|x-a|$, 我们有

$$E-U(x)\approx F_0(x-a),\qquad F_0=-\left[\frac{dU}{dx}\right]_{x=a}<0; \tag{47.3}$$

在这区域内, 这是一个均匀场中的运动问题. 这个问题的薛定谔方程精确解已见§24, (47.1)和(47.2)式中的系数关系, 可以通过与回点两边精确解的渐近式(24.5)和(24.6)的比较导出. 我们注意到, 由(47.3)可得$p(x)=\sqrt{2mF_0(x-a)}$, 故下列积分

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx=\frac{2}{3\hbar}\sqrt{2mF_0}\,(x-a)^{3/2}$$

等于(24.5)中指数函数的宗量，或(24.6)中正弦函数的宗量. 在这一讨论中十分重要的是，展式(47.3)的成立区和准经典区部分重叠：如果整个势场中的运动几乎全是准经典的（正如我们假设的那样），则可找到足够小的$|x-a|$值，使得展式(47.3)得以成立，同时此值又足够大，使得准经典条件得以满足，从而可用渐近式(24.5)和(24.6)①.

但是，还存在着另一种方法，更具方法论上的意义，它用不着精确解. 为此，我们要把$\psi(x)$形式地看作是复变量x的函数，并把$x-a$由正到负的路径选得离$x=a$点足够地远，使得准经典条件能在整个路径上形式地得到满足（A. Zwaan 1929）. 然后我们再来考虑也能满足展式(47.3)的那些$|x-a|$值，使得波函数(47.1)具有下列形式

$$\psi(x)=\frac{C}{2(2m|F_0|)^{1/4}}\frac{1}{(x-a)^{1/4}}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x\sqrt{2m|F_0|(x-a)}\,dx\right\}. \tag{47.4}$$

在复变量x的上半平面内绕$x=a$点作半径为ρ的半圆，我们来考察一下沿此半圆自右到左运动时上述函数的变化. 在此半圆上有

$$x-a=\rho e^{i\phi},\quad \int_a^x\sqrt{x-a}\,dx=\frac{2}{3}\rho^{3/2}\left(\cos\frac{3}{2}\phi+i\sin\frac{3}{2}\phi\right)$$

周相ϕ从0变到π. (47.4)式指数因子的模先是增大（当$0<\phi<$

---

① 展式(47.3)对$|x-a|\ll L$成立，L为场$U(x)$变化的特征距离. 准经典条件(46.7)要求$|x-a|^{3/2}\gg\hbar/\sqrt{m|F_0|}$. 这两个条件是相容的，因为准经典运动远离回转点（即$|x-a|\sim L$），使得$L^{3/2}\gg\hbar/\sqrt{m|F_0|}$.

$\frac{2}{3}\pi$ 时$\Big)$，随后下降到 1．到达半圆的终点，指数幂变成纯虚量，并等于

$$-\frac{i}{\hbar}\int_a^x \sqrt{2m|F_0|(a-x)}\,dx = -\frac{i}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx.$$

(47.4)式指数前的系数中，沿此半圆的变化为

$$(x-a)^{-1/4} \to (a-x)^{-1/4} e^{-i\pi/4}.$$

因此，(47.4)式整个函数变成(47.2)式中的第二项，且有系数$C_2=\frac{1}{2}Ce^{-i\pi/4}$.

通过上半面只能定出(47.2)式的 C_2 系数．这一点可作简单解释．如果我们沿上述半圆反方向(即自左到右)追踪函数(47.2)的变化，就会发现第一项与第二项相比从一开始就指数式地很快减小．可是准经典近似不允许 ψ 中包含一个指数式小项与一个大的主项加在一起，这就是为什么沿此半圆通过时“丢失”了(47.2)中的第一项．

欲求系数 C_1，我们必须自右向左地通过复变量 x 下半平面上的半圆．用同样方法，我们发现(47.4)式现在变成(47.2)中的第一项，且有系数 $C_1=\frac{1}{2}Ce^{i\pi/4}$.

因此 $x>a$ 的波函数(47.1)对应于 $x<a$ 的下列函数：

$$\psi=\frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx+\frac{1}{4}\pi\right).$$

这个对应规则可写成另一种形式，与经典禁区究竟位于回点的哪一侧无关(Kramers, 1926)：

$$U(x)>E\text{时}\quad \frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|\right\}$$

$$\longrightarrow U(x)<E\text{ 时}\quad \frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p\,dx\right|-\frac{1}{4}\pi\right\}. \qquad (47.5)$$

我们再一次强调，从证明中显然可知，这个规则是和加在回点一侧的特殊边界条件有关的，在这个意义下，它只能用于特定的方向. 规则(47.5) 是根据进入经典禁区时 $\psi\to 0$ 这个边界条件导出的，应用时，必须从经典禁区出发过渡到经典通区，如式中箭头所示①.

如果经典通区的边界（在 $x=a$ 点）有一无穷高"势壁"，波函数在$x=a$点的边界条件为 $\psi=0$(见 § 18). 此时准经典近似直到势壁本身都成立，其波函数为

$$\left.\begin{aligned}\psi&=\frac{C}{\sqrt{p}}\sin\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx\quad(x<a),\\ \psi&=0\qquad\qquad\qquad\qquad(x>a).\end{aligned}\right\}\tag{47.6}$$

§ 48. 玻尔-索末菲量子化规则

属于分立谱且量子数 n 值很高的态全都是准经典态，因为 n 是态的编号数，它给出了本征函数的节点数(见 § 21)，而相邻节点的间距具有德布罗意波波长的数量级. n 大时，这个间距小，故其波长远小于运动区的尺度.

我们来推导准经典情形中确定量子能级的一个条件. 为此，我们考虑下列一维势阱中粒子的有限运动；其经典通区 $b\leqslant x\leqslant a$ 界于两个回点之间②.

按规则(47.5)，由 $x=b$ 处的边界条件给出(此点右边的)波函

---

① 反向过渡是没有意义的，因为(47.5)右边的波函数即使作很小的改变，也可能使式左的函数产生一个指数式增大的项.

② 经典力学中，粒子在这样的场内将作周期运动，其周期(从 $x=b$ 运动到 $x=a$ 再折回到 b 点所需的时间)为

$$T=2\int_b^a dx/v=2m\int_b^a dx/p,$$

v 是粒子速度.

数

$$\psi=\frac{C}{\sqrt{p}}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_b^x pdx-\frac{1}{4}\pi\right], \tag{48.1}$$

把此规则用于 $x=a$ 点的左边，得同一函数，但具下列形式：

$$\psi=\frac{C'}{\sqrt{p}}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^a pdx-\frac{1}{4}\pi\right],$$

如果以上两式在整个区内是相同的，它们的周相相加起来（是一个常数）必须等于 π 的整倍数：

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a pdx-\frac{1}{2}\pi=n\pi,$$

而 $C=(-1)^nC'$. 故

$$\frac{1}{2\pi\hbar}\oint pdx=n+\frac{1}{2}, \tag{48.2}$$

其中 $\oint pdx=2\int_b^a pdx$ 是对粒子经典运动的整个周期积分. 这就是准经典情形中确定粒子的各个定态的条件，相当于旧量子论中的玻尔-索末菲量子化规则.

很容易看出，整数 n 等于波函数的零点数，因而它是定态的编号数. 波函数(48.1)中的周相从 $x=b$ 处的 $-\frac{1}{4}\pi$ 增加到 $x=a$ 处的 $\left(n+\frac{1}{4}\right)\pi$，从而使这个区内的余弦函数共有 n 次等于零（在区域 $b\leqslant x\leqslant a$ 以外，波函数递减，并在有限的距离内无零点）①.

如前所述，准经典情形中的 n 值是很大的. 但应强调，保留(48.2)中 n 上所加的 $\frac{1}{2}$ 仍然是合理的：计及波函数周相的随后几个修正项后，(48.2)的右边只多出一些 $\sim\lambda/L$ 的项，它们要比 1 小

① 严格讲来，零点数要用回点附近波函数的精确形式来计算. 这样做的结果，可以肯定本节的结论.

得多；见§46末尾的说明[①].

把这些波函数归一化时，$|\psi|^2$ 的积分可限制在区域 $b\leqslant x\leqslant a$ 内，因为此区之外的 ψ 是指数式递减的. 由于(48.1)中余弦函数的宗量是一个剧变函数，我们可以足够精确地把余弦函数的平方改成它的平均值 $\frac{1}{2}$. 这就得出

$$\int|\psi|^2dx\approx\frac{1}{2}C^2\int_b^a\frac{dx}{p(x)}$$
$$=\pi C^2/2m\omega=1,$$

其中的 $\omega=2\pi/T$ 为经典周期运动的频率. 因此归一化的准经典函数为

$$\psi=\sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_b^x pdx-\frac{1}{4}\pi\right]. \tag{48.3}$$

应该注意，频率 ω 一般说来随能级而异，它是能量的函数.

对(48.2)式还可作另一种解释. 积分值 $\oint pdx$ 等于该粒子的经典封闭相迹所包围的面积(这个相迹是该粒子的相空间即 px 平面中的一条曲线). 把这个面积划分成若干格，每格的面积为 $2\pi\hbar$，我们共得 n 格；而数值 n 就等于能量不超过所给值(对应于所考虑相迹的那个能量值)的量子态总数. 因此我们可以这样说，准经典情形下每一个量子态对应于相空间中面积为 $2\pi\hbar$ 的一个相格. 换句话说，相空间体积元 $\Delta p\Delta x$ 中所属的态数为

$$\frac{\Delta p\Delta x}{2\pi\hbar}. \tag{48.4}$$

如果用波数 $k=p/\hbar$ 代替动量，这个态数可写成 $\Delta k\Delta x/2\pi$. 这个

---

① 某些情形下，由精确薛定谔方程得到的能级精确表式 $E(n)$（作为量子数 n 的函数）当 $n\to\infty$ 时仍能保持其形式；例如库仑场中的能级和谐振子的能级. 对于这些情形，本来只能对 n 大的值适用的(48.2)式，能够给出函数 $E(n)$ 的精确表式.

式子，正如我们所预期的那样，与波动场中熟知的本征振动数的表式完全相同(见《场论》，§ 52)。

从量子化规则(48.2)式出发，可以阐明能谱中能级分布的一般特征。令 ΔE 为两个相邻能级的间距，即量子数 n 相差为 1 的两个能级的能量差。由于 ΔE 比能级本身之值小得很多(当 n 很大时)，故按(48.2)式可写作

$$\Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E} dx = 2\pi\hbar,$$

但 $\partial E/\partial p = v$，故

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E} dx = \oint \frac{dx}{v} = T.$$

因此得

$$\Delta E = \frac{2\pi}{T}\hbar = \hbar\omega. \tag{48.5}$$

由此可见两个相邻能级的间距等于 $\hbar\omega$。对一些相邻能级而言(这些能级的 n 值之差远小于 n 值本身)，频率 ω 可以近似地看作常数。因此我们得出这样的结论，在能谱准经典部分的任一小段内，能级是等距分布的，其间距为 $\hbar\omega$。这个结论是可以预料的，因为在准经典情形下，不同能级间的跃迁频率应该是经典频率 ω 的整数倍。

任一物理量 f 的矩阵元在经典力学极限情形下变成什么，这个问题值得研究。为此我们从下列事实出发，任一量子态中的平均值 $\bar{f}$ 在极限情形下应该变成该量的经典值，只要该态本身在这种极限情形下能够给出粒子沿一定轨道的运动。和这种状态相对应的波包是由能量相近的一组定态叠合而成的(见 § 6)。这种态的波函数呈以下形式：

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n,$$

其中的 a_n 系数，只有在量子数 n 的数值介于某一 Δn 区间内并且 $1 \ll \Delta n \ll n$ 的时候，才显著地不等于零；n 的数值假定为很大，因为定态是准经典的．按 f 的平均值定义有

$$\bar{f}=\int \Psi^{*} \hat{f} \Psi d x=\sum_{n} \sum_{m} a_{m}^{*} a_{n} f_{m n} e^{i \omega_{mn} t},$$

对 n, m 的求和可用对 n 与 $s=m-n$ 的求和来代替：

$$\bar{f}=\sum_{n} \sum_{s} a_{n+s}^{*} a_{n} f_{n+s, n} e^{i \omega s t},$$

按(48.5)式，我们已令上式中的 $\omega_{mn}=s\omega$.

用准经典波函数算出的 f_{mn} 矩阵元，其数值随 $m-n$ 的增大而削减，同时它又是量子数 n 的一个缓变函数(当 $m-n$ 给定后)．因此我们可以近似地写作

$$\bar{f}=\sum_{n} \sum_{s} a_{n}^{*} a_{n} f_{s} e^{i \omega s t}=\sum_{n}\left|a_{n}\right|^{2} \sum_{s} f_{s} e^{i \omega s t},$$

其中引进了下列记号：

$$f_{s}=f_{\bar{n}+s, \bar{n}},$$

$\bar{n}$ 为量子数 n 在 Δn 区间内的某一平均值．但是 $\sum_{n}\left|a_{n}\right|^{2}=1$；故

$$\bar{f}=\sum_{s} f_{s} e^{i \omega s t}.$$

所得的求和式是通常的傅里叶级数形式．由于 $\bar{f}$ 在极限情形下应与经典量 $f(t)$ 完全一致，我们就得到这样的结论，在极限情形下，矩阵元 f_{mn} 变成经典函数 $f(t)$ 的傅里叶展式中的 f_{m-n} 分量．

同理，连续谱状态间的跃迁矩阵元变成 $f(t)$ 的傅里叶积分式中的展开式分量．此时定态波函数应按能量除以 $\hbar$ 的 δ 函数归一化．

以上所述的所有结果，可以直接推广到多自由度的系统中去，这个系统作着有限运动，并在(经典)力学中能用哈密顿-雅可俾方

法完全分离其变量(所谓条件周期运动见《力学》, §52). 变量分离以后, 每一个自由度归结于一个一维运动, 其相应的量子化规则呈下列形式:

$$\oint p_i dq_i = 2\pi\hbar(n_i + \gamma_i), \tag{48.6}$$

其中的积分是取广义坐标 q_i 的整个变化周期, γ_i 是数量级为 1 的一个数, 其值依赖于所给自由度的边界条件的性质①.

在任意多维运动(不是条件周期运动)的一般情形下, 准经典量子化条件的表述要作更深远的考虑②. 但是相空间中的"相格"概念仍然适用(在准经典近似下). 根据它与给定空间体积元中的波动场本征振动数的前述关系, 这一点是很明显的. 在一般情形下, 具有 s 个自由度的系统在相空间体积元中具有

$$\Delta N = \frac{\Delta q_1 \cdots \Delta q_s \Delta p_1 \cdots \Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s} \tag{48.7}$$

个量子态③.

例　　题

1. 一个粒子运动于满足准经典条件的(非辏力)势场 $U(\mathbf{r})$ 中, 求其分立能级的总数(近似值).

解. 动量值在 $0 \leqslant p \leqslant p_{\max}$ 之间粒子位置在 dV 之内的一个相空间体积

---

① 例如, 对辏力场中的运动而言, 我们有

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar\left(n_r + \frac{1}{2}\right), \quad \oint p_\theta d\theta = 2\pi\hbar\left(l - m + \frac{1}{2}\right),$$

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar m.$$

其中的 $n_r = n - l - 1$ 为径量子数. 最后一个等式说明 p_φ 为角动量的 z 分量, 即等于 $\hbar m$.

② 见 J. B. Keller, *Annals of Physics* **4**, 180, 1958.

③ 特别是对一个粒子, $d^3p/(2\pi\hbar)^3$ 就是单位坐标空间体积中动量值介于 d^3p 内的状态数. 这解释了平面波(15.8)的两种归一化方法的一致性, 见该式的附注.

元中"所属"的态数等于

$$\frac{\frac{4}{3}\pi p_{max}^3 dV}{(2\pi\hbar)^3}.$$

当 $\mathbf{r}$ 给定后，粒子（作经典运动）所能具有的动量满足条件 $E=\frac{p^2}{2m}+U(\mathbf{r})\leqslant 0$. 把 $p_{max}=\sqrt{-2mU(\mathbf{r})}$ 代入上式，得分立谱的状态总数为

$$\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2}\frac{m^{3/2}}{\hbar^3}\int(-U)^{3/2}dV,$$

式中对 $U<0$ 的空间区域进行积分. 如果 U 在无穷远处按 r^{-s} 的规律衰减而 $s<2$, 按 §18 的结果，这个积分是发散的（总态数为无穷）.

2. 同上题，但在准经典辏力场 $U(r)$ 中（В. Л. Покровский）.

解. 由于辏力场中的能级对角动量方向而言是简并的，态数不等于能级数. 对给定的角动量值 M 而言，显然，其态数等于在势场 $U_{有效}=U(r)+\frac{M^2}{2mr^2}$ 中作一维运动的（无简并）能级数. 当 r 给定且能量 $E\leqslant 0$ 时，动量 p_r 的最大可能值为 $p_{r\max}=\sqrt{-2mU_{有效}}$. 故态数（即能级数）等于

$$\int\frac{dr\,dp_r}{2\pi\hbar}=\frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}\int\sqrt{-U-\frac{M^2}{2mr^2}}\,dr.$$

对 $dM/\hbar$ 求积分（代替准经典情形中对 l 求和），即得欲求的分立谱能级总数，它等于

$$\frac{m}{4\hbar^2}\int(-U)\,r\,dr.$$

§49. 辏力场中的准经典运动

我们知道，辏力场运动中的粒子波函数可以分为角部和径部. 我们先考虑前者.

角部波函数和 φ 角的关系（由量子数 m 所确定）很简单，不发生寻求近似表式的问题. 至于和极角 θ 的关系，按照一般规则，当量子数 l 很大时就变成准经典关系（它的条件以后将更精确地表述）.

我们在这里只准备推导磁量子数等于零（$m=0$）时的角函数

准经典表式（在应用中最重要）①. 这个角部函数和勒让德多项式 $P_l(\cos\theta)$［见(28.7)式］只差一个常因子，满足下列微分方程

$$d^2P_l/d\theta^2+\cot\theta dP_l/d\theta+l(l+1)P_l=0. \qquad (49.1)$$

作替换

$$P_l(\cos\theta)=\chi(\theta)/\sqrt{\sin\theta}, \qquad (49.2)$$

可化成

$$\chi''+\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{1}{4}\csc^2\theta\right]\chi=0. \qquad (49.3)$$

这个式子不含一次微商，并和一维薛定谔方程具有相同的形式.

(49.3)式中，相应的德布罗意波长为

$$\lambda=2\pi\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{1}{4}\operatorname{cosec}^2\theta\right]^{\frac{1}{2}}.$$

导数 $d\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)\Big/dx$ 必须很小［条件(46.6)］，这一要求给出下列不等式

$$\theta l\gg1,\quad(\pi-\theta)l\gg1, \qquad (49.4)$$

这就是角部波函数为准经典的条件. 当 l 很大时，这些条件对所有的 θ 值差不多都能满足，只有十分接近于 0 或 π 的 θ 值除外.

当(49.4)式的条件满足时，(49.3)式方括号中的第二项与第一项相比可以略去：

$$\chi''+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\chi=0.$$

这个方程的解为

$$\chi=\sqrt{\sin\theta}P_l(\cos\theta)=A\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\alpha\right], \qquad (49.5)$$

---

① 在 $m=l$ 的相反情形下，将对应于位于赤道平面 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 内的经典轨道运动. 这是因为 $P_l^l(\cos\theta)=$ 常数 $\times\sin^l\theta$，当 $l\to\infty$ 时，这个函数（因而有 $|\psi|^2$）对所有的 $\theta\neq\frac{1}{2}\pi$ 值而言都趋于零.

式中的 A 和 α 是常数.

当角度 $\theta \ll 1$ 时, (49.1)式中可令 $\cot\theta \approx 1/\theta$; 同时把 $l(l+1)$ 近似写成$\left(l+\frac{1}{2}\right)^2$, 得下列方程:

$$\frac{d^2P_l}{d\theta^2}+\frac{1}{\theta}\frac{dP_l}{d\theta}+\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 P_l=0,$$

它具有零阶贝塞尔函数之解:

$$P_l(\cos\theta)=J_0\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta\right]. \quad (\theta \ll 1) \tag{49.6}$$

其中的常因子已令等于1, 因为 $\theta=0$ 时必须有 $P_l=1$. P_l 的近似表式(49.6)对 $\theta \ll 1$ 的所有角度都是成立的. 例如, 它也可以应用到 $1/l \ll \theta \ll 1$ 的角度范围内, 在这种情形下, 它和(49.5)式应该完全一致, 因为(49.5)式对 $\theta \gg 1/l$ 的所有 θ 都是成立的. 当 $\theta l \gg 1$ 时, 这个贝塞尔函数可以用宗量很大时的渐近表式代替, 我们得

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}}\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{1}{4}\pi\right]}{\sqrt{\theta}}$$

$\left(\text{系数中的}\frac{1}{2}\text{与 } l \text{ 相比可以略去}\right)$. 与(49.5)式比较, 我们发现 $A=\sqrt{(2/\pi l)}$, $\alpha=\frac{1}{4}\pi$. 因此我们最后得到以下的 $P_l(\cos\theta)$ 表式, 适用于准经典情形①:

$$P_l(\cos\theta)\approx\sqrt{\frac{2}{\pi l}}\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{1}{4}\pi\right]}{\sqrt{\sin\theta}}. \tag{49.7}$$

由此得归一化的球谐函数 Y_{l0}[参考(28.8)式]:

---

① 注意: $l(l+1)$ 换成 $(l+1/2)^2$ 的结果, 使所得的表式中, 在 θ 换成 $\pi-\theta$ 后, 多乘一个 $(-1)^l$ 因子, 这正是 $P_l(\cos\theta)$ 函数所应有的性质.

$$Y_{l\theta}\approx\frac{i^l}{\pi}\frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{1}{4}\pi\right]}{\sqrt{\sin\theta}}. \tag{49.8}$$

现在来讨论波函数的径部. 在§32中已经讲过, $\chi(r)=rR(r)$ 函数满足的方程, 等同于具有下列势能的一维薛定谔方程:

$$U_l(r)=U(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}.$$

因此, 只要把势能理解成为此处的 $U_l(r)$ 函数, 我们就可以利用前几节所得的结果.

$l=0$ 的情形最简单. 离心能等于零, 如果 $U(r)$ 满足(46.6)式的必要条件, 径部波函数将在整个空间成为准经典的. 由于 $r\to0$ 时必须有 $\chi=0$, 所以这个准经典函数 $\chi(r)$ 由(47.6)式(式中的 $\alpha=0$)所确定.

如果 $l\neq0$, 离心能也必须满足(46.6)式的条件. 在 r 很小的区域内, 该处的离心能与总能量具有相同的数量级, 波长 $\lambda=2\pi\hbar/p\sim r/l$, 则条件(46.6)给出 $l\gg1$. 由此可见, 如果 l 不大, 准经典条件在 r 很小的区域内被离心能所破坏. 容易证明, 如果把势能 $U_l(r)$ 中的系数 $l(l+1)$ 改成 $\left(l+\frac{1}{2}\right)^2$:

$$U_l(r)=U(r)+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}. \tag{49.9}$$

再按一维运动的公式计算之, 可得准经典波函数 $\chi(r)$ 的正确周相值①.

准经典近似对库伦场 $U=\pm\alpha/r$ 是否适用的问题需作特殊考虑. 在整个运动区域内最重要的部分相当于 $|U|\sim|E|$ 亦即距离

---

① 例如在自由运动($U=0$)的最简单情形下, 采用(49.9)式的 U_l, 当 r 很大时, 根据(48.1)式算出的波函数周相的确和(33.12)式的周相相同.

$r\sim\alpha/|E|$的区域．这个区域内的准经典运动条件，要求波长$\lambda\sim 2\pi\hbar/\sqrt{2m|E|}$远小于该区域的线度$\alpha/|E|$，由此得

$$|E|\ll\frac{m\alpha^2}{\hbar^2}, \tag{49.10}$$

即能量绝对值必须远小于第一玻尔轨道上的粒子能量值．(49.10)式也可写成下列形式：

$$\frac{\alpha}{\hbar v}\gg 1, \tag{49.11}$$

其中的$v\sim\sqrt{|E|/m}$为粒子速度．应该注意，这个条件与库伦场的微扰论适用条件(45.7)式相反．

至于r很小的区域($|U(r)|\gg E$)，对库伦斥力场而言并不值得注意，因为$U>E$时，准经典波函数是指数式衰减的．可是在一引力场中，当l很小时，粒子有可能穿入$|U|\gg|E|$的区域内，这就产生了准经典近似的适用界限问题．应用一般条件(46.7)，令其中的

$$F=-\frac{dU}{dr}=\frac{-\alpha}{r^2},\qquad p\approx\sqrt{2m|U|}\sim\sqrt{\frac{m\alpha}{r}}.$$

结果发现，准经典近似的适用区域局限于下列距离：

$$r\gg\hbar^2/m\alpha, \tag{49.12}$$

也就是远大于第一玻尔轨道"半径"的距离．

例　　题

如果$r\to 0$时，势场按$\pm\alpha/r^s(s>2)$的方式趋向无穷，求波函数在原点附近的行为．

解．当r足够小时，波长为

$$\lambda\sim\frac{\hbar}{\sqrt{m|U|}}\sim\frac{\hbar r^{s/2}}{\sqrt{m\alpha}},$$

故

$$\frac{d\lambda}{dr}\sim\frac{\hbar}{\sqrt{m\alpha}}r^{\frac{s}{2}-1}\ll 1;$$

可见已满足准经典条件．在引力场中，$r\to0$ 时 $U\to-\infty$．此时原点附近的区域为经典通区，径向波函数 $\chi\sim1/\sqrt{p}$，故

$$\psi\sim r^{\frac{s}{4}-1}.$$

在斥力场中，r 很小的区域为经典禁区．此时波函数当 $r\to0$ 时指数式地趋于零．略去指数函数的系数，我们有

$$\psi\sim\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{r_0}^{r}p\,dr\right|\right)\text{或}\quad\psi\sim\exp\left[-\frac{2\sqrt{2m\alpha}}{(s-2)\hbar}r^{-\frac{s}{2}(-1)}\right].$$

§ 50. 势垒的贯穿

我们来考虑一个粒子在图 13 所示的场中运动，此场的特点是存在着一个**势垒**，亦即存在着势能 $U(x)$ 超过粒子总能量 E 的一个区域．经典力学中，势垒对粒子讲来是“不可穿透”的；但是在量子力学中，一个粒子可以“穿过势垒”：其几率不等于零．①这个现象也称为**隧道效应**．如果势场 $U(x)$ 满足准经典条件，该势垒的透射系数可以表成一般形式．需要指出的是，准经典条件会得出势垒必须是很“宽”的结论，因此准经典情形下的透射系数是很小的．

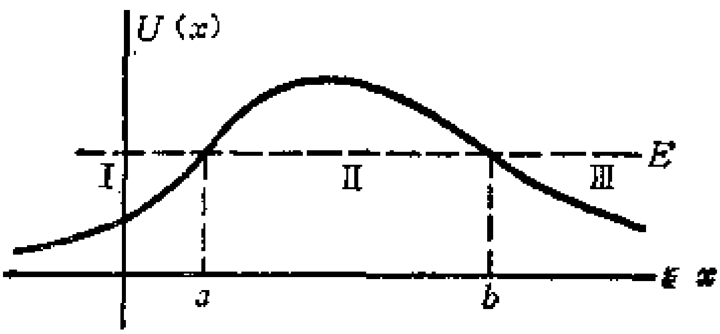


图 13

为了不中断后面的计算，我们先来求解下列问题．假定在回点 $x=b$ 右侧（该处的 $U(x)<E$）的准经典波函数呈以下的行波形式：

① 这类例子已见 § 25，题 2．

$$\psi=\frac{C}{\sqrt{p}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_b^x pdx+\frac{1}{4}i\pi\right]. \qquad (50.1)$$

我们来求 $x<b$ 区域内这个态的波函数．这可和§47 中的步骤一样，采用复变量 x 的平面．令

$$E-U(x)\approx F_0(x-b),\quad F_0>0,$$

可把(50.1)式写成

$$\psi(x)=\frac{C}{(2mF_0)^{1/4}}\frac{1}{(x-b)^{1/4}}$$

$$\cdot\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mF_0}\int_b^x\sqrt{x-b}dx+\frac{1}{4}i\pi\right\},$$

沿上半平面的下列半圆自右至左地通过：

$$x-b=\rho e^{i\phi},\quad i\int_b^x\sqrt{x-b}dx$$

$$=\frac{2}{3}\rho^{3/2}\left(-\sin\frac{3}{2}\phi+i\cos\frac{3}{2}\phi\right),$$

周相 ϕ 从 0 变到 π． $\psi(x)$函数的模先是递减，随后增大，到达半圆末端的函数值为

$$\psi(x)=\frac{C}{(2mF_0)^{1/4}}\frac{1}{(b-x)^{1/4}e^{i\pi/4}}$$

$$\cdot\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\int_x^b\sqrt{2mF_0(x-b)}dx+\frac{1}{4}i\pi\right\}.$$

我们就得到下列对应规则①：

$$x>b\text{ 时}\quad\frac{C}{\sqrt{p}}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_b^x pdx+\frac{1}{4}i\pi\right\}$$

---

① 沿下半平面自右向左通过时，$\psi(x)$函数的模先增后减．到达左实轴上($\phi\to-\pi$)变成一个指数式小量，把它始终加到(50.2) 指数式大的项上将是不合理的．在 $\psi(x)$为指数式大的区域内，由于准经典近似的不精确性，会丢掉指数式小的修正项，而这个修正项当 $\phi\to-\pi$时又能变成指数式大项，因而后者也就会被丢掉．

$$\rightarrow x<b \text{ 时 } \quad \frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_b^x p dx\right|\right\}. \tag{50.2}$$

必须强调，此式预先假定了经典通区内波函数的特殊形状（向右运动的行波），应用时只能从通区过渡到禁区.

现在来计算穿过势垒的透射系数. 设粒子自 I 区由左向右射向势垒. 则在势垒后面的 III 区内，只能有穿过势垒向右运动的波，此区内的波函数可写成

$$\psi=\sqrt{\frac{D}{v}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_b^x p dx+\frac{1}{4}i\pi\right), \tag{50.3}$$

式中的 $v=p/m$ 是粒子速度, D 是流密度. 应用规则(50.2)，可以求出势垒内部 II 区的波函数:

$$\begin{aligned}\psi&=\sqrt{\frac{D}{|v|}}\exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_x^b p dx\right|\right)\\&=\sqrt{\frac{D}{|v|}}\exp\left(\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^b p dx\right|-\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x p dx\right|\right).\end{aligned} \tag{50.4}$$

最后，应用规则(47.5)，可得势垒前面 I 区的波函数:

$$\psi=2\sqrt{\frac{D}{v}}\exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^b |p| dx\right)\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^a p dx-\frac{1}{4}\pi\right).$$

如果我们令

$$D=\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_a^b |p| dx\right), \tag{50.5}$$

上式变成

$$\begin{aligned}\psi&=\frac{2}{\sqrt{v}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p dx+\frac{1}{4}\pi\right)\\&=\frac{1}{\sqrt{v}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p dx+\frac{1}{4}i\pi\right)\\&\quad+\frac{1}{\sqrt{v}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p dx-\frac{1}{4}i\pi\right).\end{aligned}$$

第一项代表射向势垒的波($x\rightarrow-\infty$时变成平面波 $\psi=e^{(i/\hbar)px}$)，第

二项代表反射波. 所选的归一化已使入射波具有单位流密度, 因此透射波的流密度D就等于所求的势垒透射系数. 注意此公式只当指数幂很大因而D本身很小时才能适用.①

前面已经假定了场$U(x)$在整个势垒范围内满足准经典条件(只有在回点的邻区除外). 但在实际上我们常常遇到这样的势垒, 它的势能曲线在一侧降落得极快, 使得准经典近似无法应用. 在这种情况下, (50.5)式D中的指数因子仍保持不变, 但其前面的系数[在(50.5)式中等于1]有所不同. 要算出这个系数, 我们必须算出非准经典区内的精确波函数, 并据此定出势垒内部的准经典波函数.

例　　题

1. 求图14所示的势垒的透射系数: $x<0$时$U(x)=0$, $x>0$时$U(x)=$ $=U_0-Fx$; 只需算出指数因子.

解. 简单计算后给出下列结果:

$$D\sim\exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar F}(U_0-E)^{3/2}\right].$$

2. 求一粒子(角动量等于零)逸出一球对称势阱的几率, 该势阱当$r<r_0$

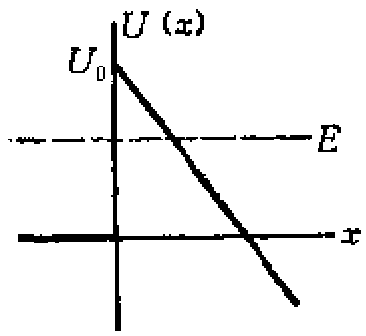


图　14

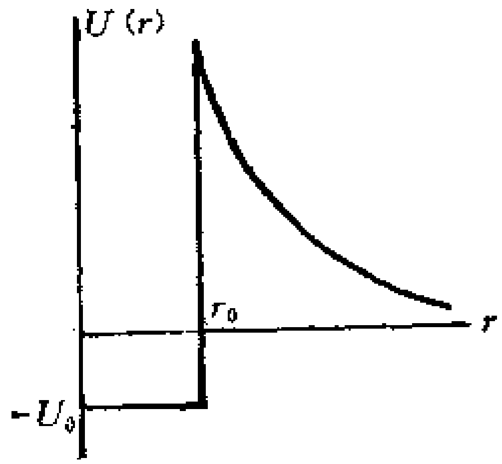


图　15

① D为指数式小量, 这与I区内入射波和反射波的振幅相等这个事实有关; 两者之间指数式小的差别在准经典近似中被丢掉.

时 $U(r)=-U_0$, $r>r_0$ 时 $U(r)=\frac{\alpha}{r}$(图 15). ①

解. 球对称问题可以归结为一维问题，因此以前所得的公式可以直接应用. 我们有

$$w\sim\exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{\alpha/E}\sqrt{2m\left(\frac{\alpha}{r}-E\right)}dr\right].$$

算出此积分，最后得

$$w\sim\exp\left\{-\frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\left[\cos^{-1}\sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}}-\sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}\left(1-\frac{Er_0}{\alpha}\right)}\right]\right\}.$$

在 $r_0\to 0$ 的极限情形下，此式变成

$$w\sim\exp\left\{-\frac{\pi\alpha}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\right\}=\exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\hbar v}\right\}.$$

这个公式，当指数幂很大即 $\alpha/\hbar v\gg 1$ 时可以适用. 这个条件和库伦场中的准经典运动条件(49.11)式一致.

3. 设 $U(x)$ 由两个对称的势阱(图 16中的 I 和 II)夹一个势垒所组成. 如果该势垒对粒子不可穿透，则其能级对两个势阱相同，相当于粒子在其中一个势阱中运动时所具有的那些能级. 势垒的可穿透这一事实，使得以上的每个能级分裂成两个相邻能级，对应于粒子同时在两个势阱中运动时的两种不同状态. 试求分裂宽度[假定势场 $U(x)$ 是准经典的].

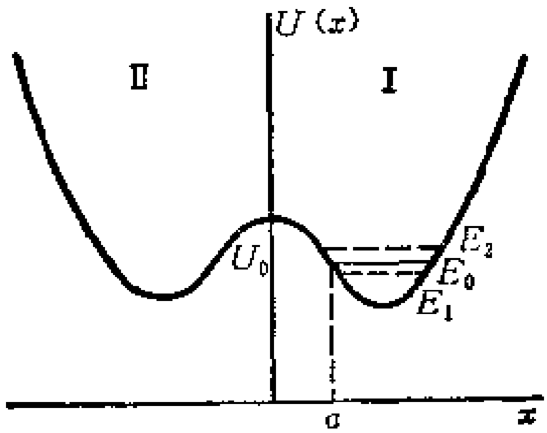


图 16

解. 略去穿过势垒的几率，$U(x)$场中的薛定谔方程的近似解可以采用准经典波函数 $\psi_0(x)$，这个波函数描述在一个势阱中（譬如阱 I）以某个能

① 这个问题首先由 G. Gamow(1928)以及由 R. W. Gurney 和 E. U. Condon (1929)在关于放射性 α 衰变的理论中讨论过.

量 E_0 运动的粒子，它在该阱两侧指数式衰减；$\psi_0(x)$ 假定是这样归一化的，使得 ψ_0^2 对阱 I 的积分等于 1. 计入小的透射几率以后，能级 E_0 分裂成 E_1 和 E_2 两能级，对应于这两个能级的正确零级近似波函数，是 $\psi_0(x)$ 和 $\psi_0(-x)$ 的对称和反对称组合：

$$\psi_1(x)=\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)[\psi_0(x)+\psi_0(-x)],\ \psi_2(x)=\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)[\psi_0(x)-\psi_0(-x)]. \tag{1}$$

阱 I 中，$\psi_0(-x)$ 与 $\psi_0(x)$ 相比小至可略；阱 II 中则反之. 故乘积 $\psi_0(x)\psi_0(-x)$ 处处都小至可略. (1)式中的两个函数可这样归一化，使它们的平方值对阱 I 加阱 II 积分后都等于 1.

薛定谔方程为

$$\psi_0''+\frac{2m}{\hbar^2}(E_0-U)\psi_0=0,\quad \psi_1''+\frac{2m}{\hbar^2}(E_1-U)\psi_1=0.$$

第一式乘 ψ_1 第二式乘 ψ_0 后，两式相减，然后对 dx 从 0 到 ∞ 积分. 记得 $x=0$ 时，$\psi_1=\sqrt{2}\psi_0$ 和 $\psi_1'=0$，以及

$$\int_0^{\infty}\psi_0\psi_1 dx\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^{\infty}\psi_0^2 dx=1/\sqrt{2},$$

我们得

$$E_1-E_0=-\frac{\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

同理，我们发现 E_2-E_0 具有相同的表式，但差一符号，故

$$E_2-E_1=\frac{2\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

根据(47.1)式，以及(48.3)式中 C 系数，我们有

$$\psi_0(0)=\sqrt{\frac{\omega}{2\pi v_0}}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^a|p|dx\right],\quad \psi_0'(0)=\frac{mv_0}{\hbar}\psi_0(0),$$

其中的 $v_0=\sqrt{2(U_0-E_0)/m}$. 故

$$E_2-E_1=\frac{\omega\hbar}{\pi}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{-a}^{a}|p|dx\right].$$

a 是对应于能量 E_0 的回点，见图 16.

4. 粒子穿过一抛物势垒 $U(x)=-\frac{1}{2}kx^2$，试求透射系数 D 的精确值（假

定 D 不是很小). (E. C. Kemble 1935)①.

解. 不管 k 和 E 的数值如何, 在足够大的 $|x|$ 距离处运动是准经典的, 该处的

$$p=\sqrt{2m\left(E+\frac{1}{2}kx^2\right)}\approx x\sqrt{mk}+E\sqrt{\frac{m}{k}}\frac{1}{x}.$$

薛定谔方程之解的渐近式为

$$\psi=\text{常数}\times e^{\pm\frac{1}{2}i\xi^2}\xi^{\pm i\varepsilon-\frac{1}{2}},$$

其中引用了下列记号:

$$\xi=x\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4},\quad \varepsilon=(E/\hbar)\sqrt{\frac{m}{k}}.$$

我们只对这样的解感兴趣, 当 $x\to+\infty$ 时此解只含自左向右运动(已经越过势垒)的波. 我们令

$$x\to\infty\text{ 时},\quad \psi=Be^{i\xi^2/2}\xi^{i\varepsilon-\frac{1}{2}},\tag{1}$$

$$x\to-\infty\text{ 时},\quad \psi=e^{-i\xi^2/2}(-\xi)^{-i\varepsilon-\frac{1}{2}}+Ae^{i\xi^2/2}(-\xi)^{i\varepsilon-\frac{1}{2}}.\tag{2}$$

(2)式中的第一项代表入射波, 第二项为反射波(波的行进方向是它的周相增加方向). A 和 B 之间的关系可以从以下的事实出发求出, 即 ψ 的渐近表式在 ξ 复变量平面上的足够远的整个区域内都是成立的. 现在来考察函数(1)沿 ξ 上半平面内半径 ρ 很大的一个半圆周上的变化.

$$\xi=\rho e^{i\phi},\quad i\xi^2=\rho^2(-\sin 2\phi+i\cos 2\phi).$$

ϕ 从 0 变到 π. 绕此半圆的结果, 函数(1)变成(2)中的第二项, 具有系数

$$A=B(e^{i\pi})^{i\varepsilon-\frac{1}{2}}=-iBe^{-\pi\varepsilon}.\tag{3}$$

在路径的$\left(\frac{1}{2}\pi<\phi<\pi\right)$段内, 模 $|e^{i\xi^2/2}|$ 是指数式大量, 此时(2)中第一项的指数式小量被丢掉②.

按(2)中入射波所选的归一化, 粒子数守恒条件为

$$|A|^2+|B|^2=1,\tag{4}$$

---

① 此题之解也可应用到任一势垒 $U(x)$ 顶点附近的透射, 只要 $U(x)$ 在极大值附近依赖于 x 的平方.

② 通过下半平面求 A 是不恰当的, 因为在与终端[端点处的 ψ 值由(2)式给出]相联的路段 $\left(-\pi<\phi<-\frac{1}{2}\pi\right)$上, $e^{i\xi^2/2}$ 项与 $e^{-i\xi^2/2}$ 项相比是一个指数式小量.

由(3)和(4)得到所求的透射系数

$$D=|B|^2=1/(1+e^{-2\varepsilon\pi}),$$

此式对任何E都成立，如果能量的绝对值很大并且是负的，则得$D\approx e^{-2\pi|\varepsilon|}$，与(50.5)式一致．对$E>0$，量

$$R=1-D=1/(1+e^{2\pi\varepsilon})$$

是势垒之上的反射系数．

§51．准经典矩阵元的计算

要直接计算任一物理量f对准经典波函数而言的矩阵元，存在着很大的困难．我们假定，所求矩阵元中的那两个跃迁态的能量值并不十分靠近，使得该矩阵元不能化成f的傅里叶分量(§48)．困难的产生，在于这样的波函数都呈指数形式(指数幂是一个很大的虚量)，被积函数呈现急剧的振荡．

我们来考虑一维的情形[在势场$U(x)$中运动]，为简单计，假定该物理量的算符不过是一个坐标函数$f(x)$．设ψ_1和ψ_2为对应于粒子能量值E_1和E_2（且$E_2>E_1$，图17)的两个波函数；我们假定ψ_1和ψ_2都取为实函数．现在要计算下列积分：

$$f_{12}=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1 f\psi_2 dx. \qquad (51.1)$$

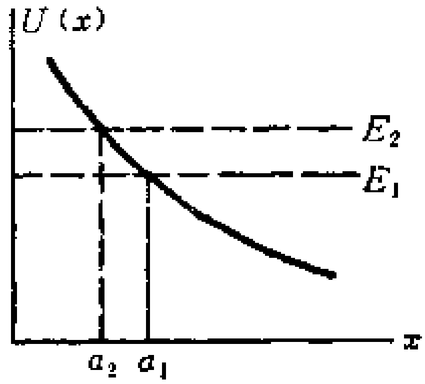


图 17

按(47.5)，在回点$x=a_1$的两侧区域，但不在a_1点的紧邻区域内，ψ_1波函数呈下列形式：

$$\begin{aligned}&x<a_1,\ \psi_1=\frac{C_1}{2\sqrt{|p_1|}}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a_1}^{x}p_1dx\right|\right],\\&x>a_1,\ \psi_1=\frac{C_1}{\sqrt{p_1}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x}p_1dx-\frac{1}{4}\pi\right),\end{aligned}\qquad (51.2)$$

对ψ_2也有同样的式子(下标1改成2)．

可是，如果把波函数的这些渐近式代入(51.1)式中进行积分计算，并不能得到正确的结果．我们将在下面看到，原因在于这个积分是一个指数式的小量，而被积函数本身却并不很小．因此被积函数只要相对地作出很小的改变，它的积分值一般讲来就会有数量级的变化．这种困难可以用以下的方法加以避免．

我们把 ψ_2 函数表成 $\psi_2=\psi_2^+ + \psi_2^-$，也就是把余弦函数（在 $x>a_2$ 的区域内）表成两个指数式之和．按照(50.2)式，我们有

$$
\begin{aligned}
x<a_2,\ \psi_2^+ &= \frac{C_2}{2\sqrt{|p_2|}}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\left|\int_{a_2}^{x} p_2\,dx\right|\right],\\
x>a_2,\ \psi_2^+ &= \frac{C_2}{2\sqrt{p_2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{a_2}^{x} p_2\,dx+\frac{1}{4}i\pi\right];
\end{aligned}
\tag{51.3}
$$

ψ_2^- 函数是 ψ_2^+ 的共轭复函数$[\psi_2^-=(\psi_2^+)^*]$．

积分式（51.1）也被分为两个复共轭积分之和 $f_{12}=f_{12}^+ + f_{12}^-$，这是我们想要计算的．首先，我们注意到下列积分是收敛的：

$$
f_{12}^+=\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1 f\psi_2^+ dx,
$$

实际上，尽管 ψ_2^+ 函数在 $x<a_2$ 区域内指数式地增长，但是 ψ_1 函数在 $x<a_1$ 区域内按指数形式更快地趋于零(由于在 $x<a_2$ 区域内到处都有 $|p_1|>|p_2|$)．

我们把坐标 x 看作一个复变量，并把积分路线从实轴位移到上半平面．当 x 多出一个正的虚增量时，ψ_1 函数（在 $x>a_1$ 区域内）中出现一个递增项，但是 ψ_2^+ 函数仍递减得更快，因为在 $x>a_1$ 区域内到处都有 $p_2>p_1$．结果使被积函数衰减．

位移后的积分路线不再通过实轴上的 $x=a_1, a_2$ 两点，这两点附近准经典近似不能适用．因此在整个积分路线上，我们可以应用 ψ_1 和 ψ_2^+ 函数在上半平面中的渐近式，这些表式是

$$
\psi_1=\frac{C_1}{2[2m(U-E_1)]^{1/4}}\exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x}\sqrt{2m(U-E_1)}\,dx\right),
$$

$$\psi_2^+ = \frac{C_2}{2[2m(U-E_2)]^{1/4}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{x} \sqrt{2m(U-E_2)}dx\right),$$

(51.4)

其中的根号是这样选取的，使得 $x<a_1, a_2$ 时它们在实轴上取正值.

在下列积分式中：

$$f_{12}^+ = \frac{C_1C_2}{4\sqrt{2m}}\int \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{a}^{x} \sqrt{2m(U-E_1)}dx - \frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{x} \sqrt{2m(U-E_2)}dx\right) \times \frac{f(x)dx}{[(U-E_1)(U-E_2)]^{1/4}},$$

(51.5)

我们希望改变积分路线，使得指数因子尽可能地消减. 上式中的指数幂只在 $U(x)=\infty$ 的点具有一个极值（因为 $E_1\neq E_2$ 时，指数幂对 x 的微商在其它点都不等于零）. 因此积分路线改变到上半平面内的唯一限制是，该路线必须绕过 $U(x)$ 函数的奇点；按照线性微分方程的一般理论，这些奇点也就是 $\psi(x)$ 波函数的奇点. 积分路线的具体选择依赖于 $U(x)$ 场的实际形状. 如果 $U(x)$ 函数在上半平面只有 $x=x_0$ 的一个奇点，那末该积分可取图 18 所示的那种路线进行. 这个奇点的邻域在该积分中占有重要地位，使得欲求的矩阵元 $f_{12}=2\mathrm{Re}f_{12}^+$ 实际上和下列指数幂很小的表式成正比：

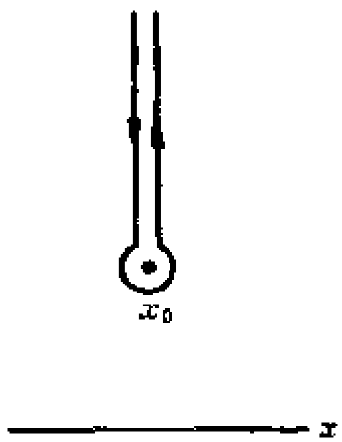


图 18

$$f_{12} \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\mathrm{Im}\left[\int^{x_0} \sqrt{2m(E_2-U)}dx - \int^{x_0} \sqrt{2m(E_1-U)}dx\right]\right) \quad (51.6)$$

(Л. Д. Ландау 1932)①.

这两个积分式的积分下限可取经典通区中的任意点；很明显，积分式的虚部不依赖于这两个点的具体选择方式．如果 $U(x)$ 函数在上半平面具有好几个奇点，则（51.6）式中应该取这样的 x_0 点，使得式中的指数幂具有最小的绝对值②．

用同一方法，可计算辏力场运动中的准经典矩阵元．但是 $U(r)$ 现在必须理解成为有效势能（势能与离心能之和），对 l 值不同的态而言，有效势能是不同的．为了在以后的问题中进一步应用这个方法起见，我们把两个不同态中的有效势能写成 $U_1(r)$ 和 $U_2(r)$ 的一般形式．此时，(51.5)被积函数中的指数将不但在 $U_1(r)$ 或 $U_2(r)$ 等于无穷大之点具有极值，并且还在满足下列方程之点具有极值：

$$U_2(r)-U_1(r)=E_2-E_1. \tag{51.7}$$

因此在以下公式内

$$f_{12}\sim\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\mathrm{Im}\left[\int^{r_0}\sqrt{2m(E_2-U_2)}\,dr-\int^{r_0}\sqrt{2m(E_1-U_1)}\,dx\right]\right), \tag{51.8}$$

r_0 的可能值中不只包括 $U_1(r)$ 和 $U_2(r)$ 的各个奇点，并且还包括 (51.7) 式的各个根．

辏力场情形还有一个不同之处，在(51.1)式中它对 dr 的积分是从 0（不是从 $-\infty$）到 ∞ 的：

$$f_{12}=\int_0^\infty \chi_1 f \chi_2 dr.$$

---

① 在(51.5)和(51.6)式的推导中，我们把波函数改成了它们的渐近式．由于采用了图 18 所示的积分路线，这个积分式的数量级就决定于被积函数的数量级；因此被积函数的很小改变对积分值不会有很大影响．

② 我们已经假定了 $f(x)$ 本身并没有奇点．

这里有两种情况必须区别．如果被积函数是 r 的偶函数，那末这个积分式可以在形式上延伸到从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整个区间，从而和以前的情形毫无区别．如果 $U_1(r)$ 和 $U_2(r)$ 都是 r 的偶函数 $[U(-r)=U(r)]$，上述情况就有可能发生．此时的波函数 $\chi_1(r)$ 和 $\chi_2(r)$ 或者是偶函数或者是奇函数①（见§21），假若 $f(r)$ 函数也是偶的或奇的，乘积 $\chi_1 f \chi_2$ 就有可能是偶函数．

另一方面，如果被积函数不是偶函数[如果 $U(r)$ 不是偶函数，就有这种情况]，那末积分路线的起点就不能从 $r=0$ 点移开，而且 $r_0=0$ 这个点就应包含在（51.8）式的 r_0 的各种可能值中．

例　　题

1．计算 $U=U_0e^{-\alpha x}$ 场中的准经典矩阵元（只算指数因子）．

解． $U(x)$ 只有 $x\to-\infty$ 时变成无穷大．相应地可令（51.6）中的 $x_0=-\infty$．这个积分可以延伸到 $x=+\infty$．方括号内每一项积分时，都在其下限 $-\infty$ 处发散．因此我们先计算从 $-x$ 到 $+\infty$ 的积分，然后再取极限 $x\to\infty$．结果得

$$f_{12}\sim\exp\left[-\frac{\pi m}{\alpha\hbar}(v_2-v_1)\right],$$

其中的 $v_1=\sqrt{2E_1/m}$，$v_2=\sqrt{2E_2/m}$ 为无穷远处（$x\to\infty$）的粒子速度，该处的运动是自由运动．

2．与题1相同，但在库伦场 $U=\alpha/r$ 中．求 $l=0$ 的两个态间的准经典跃迁矩阵元．

解． $U(r)$ 函数的唯一奇点是 $r=0$．相应的积分式已在§50题2中算过．按（51.8）式，结果得

$$f_{12}\sim\exp\left[\frac{\pi\alpha}{\hbar}\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right)\right].$$

---

① $U(r)$ 为偶函数时，径向波函数 $R(r)$ 的奇偶决定于 l 的奇偶．这可从 r 很小时的 $R(r)$ 看出来（此时有 $R\sim r^l$）．

§52. 准经典情形下的跃迁几率

势垒贯穿是经典力学中完全不可能实现的一个例子. 准经典情形下这个过程的几率是一个指数式的小量. 它的有关指数幂可用下法确定.

考虑任一系统从一态到另一态的跃迁, 我们解出相应的经典运动方程, 求出其跃迁"轨道"; 但是根据经典力学中并不出现这种过程的事实, 这必然是复数解. 例如, 我们发现, 系统从一态形式上跃迁到另一态的那个"跃迁点"q_0一般讲来是一个复数点; 该点的位置由经典守恒律所确定. 然后我们来计算系统的作用量 $S_1(q_1, q_0)+S_2(q_0, q_2)$, 该系统在第一个态中从某个初位置 q_1 出发运动到"跃迁点" q_0, 再在第二个态中从 q_0 点出发到达最后的 q_2 位置. 所求的这一过程的几率由下式给出

$$w\sim\exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}[S_1(q_1, q_0)+S_2(q_0, q_2)]\right\}. \qquad (52.1)$$

如果"跃迁点"的位置不是唯一的, 则应从中选取这样的点, 使得(52.1)式中的指数幂具有最小的绝对值[当然, 这个绝对值还应足够的大, 使得(52.1)式仍能成立]. ①

(52.1) 式是和§51 中计算准经典矩阵元时导出的规则一致的, 但应指出, 采用矩阵元的平方去计算跃迁几率中指数前的系数, 将是不正确的.

基于(52.1)式的**复经典轨道法**是一个普遍方法, 它可适用于具有任意多自由度的系统中的跃迁 (Л. Д. Ландау 1932). 如果跃迁点是实数但位于经典禁区内, 则(在一维运动的简单情形下)(52.1)式与势垒贯穿的几率式(50.5)相同.

---

① 如果该系统的势能本身具有奇点, 那末这些奇点也应算入 q_0 的可能值中.

垒顶之上的反射

让我们把(52.1)式应用于垒顶反射的一维问题，所谓垒顶之上的反射，就是指粒子能量超过势垒高度时发生的反射. 在这种情形下，q_0就取粒子运动反向点("回点")x_0的复坐标，也就是方程$U(x)=E$的复根. 我们来看一下，怎能更精确地算出包括指数前系数在内的反射系数.

我们必须(象§50那样)再一次建立势垒远右侧的波函数（透射波）与远左侧的波函数(入射和反射波)间的关系. 采用§47和§50中类似的方法，把ψ看作复变量x的函数，不难做到这一点.

把透射波写成下列形式

$$\psi_+=\frac{1}{\sqrt{p}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p\,dx\right),$$

式中的x_1为实轴上的任一点，我们来追究它沿上半平面中曲线C的变化，C围绕（在足够远处）回点x_0(图19)；这条曲线的整个最后部分必须位于很远的左区，使得入射波的近似(准经典)波函数中的误差远小于欲求的小量ψ_-.

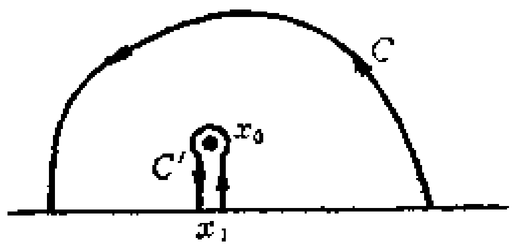


图 19

绕过x_0点致使$\sqrt{E-U(x)}$变一符号，回到实轴后ψ_+函数就变成向左传播的反射波ψ_-①. 由于入射波和透射波的振幅可以看作是相等的，所求的反射系数R就简单地等于ψ_-和ψ_+的模量平方之比：

$$R=\left|\frac{\psi_-}{\psi_+}\right|^2=\exp\left(-\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}\int_C p\,dx\right). \tag{52.2}$$

导出此式后，指数幂的积分路线就可以任意变形；如果变换

---

① 如绕x_0点下面的曲线(例如，简单地沿实轴)，ψ_+函数就转变成入射波.

到图 19 所示的 C' 曲线，则上式积分化成从 x_1 到 x_0 的积分的两倍，我们得①

$$R=\exp\left[\frac{-4}{\hbar}\sigma(x_1,x_0)\right],\ \sigma(x_1,x_0)=\mathrm{Im}\int_{x_1}^{x_0}p(x)dx. \qquad (52.3)$$

由于 $p(x)$ 在整个实轴上都是实量，x_1 点的选法无关紧要．注意(52.3) 中指数前的系数为 1 (В. Л. Покровский, С. К. Саввин, Ф. Р. Улинич. 1958)．

如前所述，在 x_0 的所有可能值中，我们应选这样一个值，使得(52.3)式的指数幂具有最小的绝对值(并且此值必须远大于 1)②，这还暗示着，如果势能 $U(x)$ 本身在上半平面具有奇点，对这些点而言，积分 $\sigma(x_1,x_0)$ 具有较大的值；否则指数幂将由这些奇点之一来确定，而指数前的系数将不会象(52.3)中那样等于 1．如果 $U(x)$ 随着能量 E 的增大在上半平面某处变成无穷大的话，这个条件肯定无法满足：此时满足 $U=E$ 的 x_0 点在趋于极限时十分接近于满足 $U=\infty$ 的 x_∞ 点，因而这两个点对反射系数作出的贡献大小差不多[积分 $\sigma(x_\infty,x_0)\sim 1$]，公式(52.3)不再成立．在极限情形下，当 E 大到使得积分值远小于 1 时，微扰论开始适用(见题 2)③．

例 题

1．采用精确到指数因子的准经典近似，求一氘核和一重核(当有库伦场的固定力心)碰撞时氘核的蜕变几率(Е. М. Лифшиц 1939)．

解．对反应几率的主要贡献来自零轨道角动量的碰撞，准经典近似中这些就是对头撞，粒子的运动变成一维运动．

令 E 为氘核能量，以 ϵ 为单位，ϵ 是氘核的质子和中子的结合能；E_n 和

---

① 此处给出的证明出自朗道(1961)．

② 当然，我们只考虑 $\sigma>0$ 的 x_0 点，即位于上半平面的 x_0 点．

③ 中间情形曾由 В. Л. Покровский 和 И. М. Халатников 研究过(ЖЭТФ, **40**, 1713, 1961)．

E_p 为所释放中子和质子的能量，同样以 ϵ 为单位．我们还采用无量纲坐标 $q=\epsilon r/Ze^2$(Ze 是重核的电荷)，并用 q_0 代表 q 在"跃迁点"的值(一般是复值)，亦即氘核"蜕变时刻"的值．我们可写出

$$E_n=\frac{1}{2}v_n^2,\quad E_p=\frac{1}{2}v_p^2+\frac{1}{q_0},\quad E=v_d^2+\frac{1}{q_0},\tag{1}$$

其中 v_n, v_p 和 v_d 是蜕变时刻各粒子的速度，以 $\sqrt{\epsilon/m}$ 为单位，m 是核子质量；v_n 是实量并与释出中子的速度相等，但 v_p 和 v_d 都是复量．由跃迁点处的能量和动量守恒条件给出

$$E_p+E_n=E-1,\quad v_p+v_n=2v_d,\tag{2}$$

故有

$$v_p=2i+v_n,\quad v_d=i+v_n,\quad \frac{1}{q_0}=E+1-v_n^2-2iv_n.$$

跃迁前系统的作用量相当于氘在核场中直到蜕变点为止的运动；它的虚部为

$$\begin{aligned}\operatorname{Im}S_1&=Ze^2\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\operatorname{Im}\int_{\infty}^{q_0}\sqrt{4\left(E-\frac{1}{q}\right)}dq\\&=Ze^2\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\operatorname{Im}\left\{2q_0v_d-\frac{2}{\sqrt{E}}\cosh^{-1}\sqrt{q_0E}\right\}.\end{aligned}\tag{3}$$

跃迁后，作用量相当于中子和质子离开蜕变点的运动：

$$\begin{aligned}\operatorname{Im}S_2&=Ze^2\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\operatorname{Im}\left\{\int_{q_0}^{\infty}v_n dq+\int_{q_0}^{\infty}\sqrt{2\left(E_p-\frac{1}{q}\right)}dq\right\}\\&=Ze^2\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\operatorname{Im}\left\{-v_nq_0-v_pq_0+\sqrt{\frac{2}{E_p}}\cosh^{-1}\sqrt{q_0E_p}\right\}.\end{aligned}\tag{4}$$

据(52.1)，此过程的几率为

$$w\sim\exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\operatorname{Im}\left[\sqrt{\frac{2}{E_p}}\cosh^{-1}\sqrt{q_0E_p}-\frac{2}{\sqrt{E}}\cosh^{-1}\sqrt{q_0E}\right]\right\}.\tag{5}$$

与两个反双曲余弦函数来自(4)和(3)式的事实相一致，它们的虚部必须分别与 $\operatorname{Im}v_p$ 和 $\operatorname{Im}v_d$ 具有相同的符号，后两者的符号在(2)式之解中已经这样选定，使得 $\operatorname{Im}(S_1+S_2)>0$．

由于 w 与 E_n 成指数依赖关系，蜕变(具有任意的 E_n 和 $E_p=E-1-E_n$ 值)的总几率由指数幂(作为 E_n 的函数)的最小绝对值给出．分析表明，这事发生在 $E_n\to0$ 时．此时有 $q_0=1/(E+1)$，从(5)式得

$$w\sim\exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}\left[\sqrt{\frac{2}{E-1}}\cos^{-1}\sqrt{\frac{E-1}{E+1}}-\frac{2}{\sqrt{E}}\cos^{-1}\sqrt{\frac{E}{E+1}}\right]\right\}.$$

这个公式的成立条件是指数幂必须远大于 1.

对 E_n 的非零值算出作用量 $S=S_1+S_2$ 的虚部后，我们可以求出所释粒子的能量分布. 在邻近 $E_n=0$ 处，我们有①

$$\operatorname{Im}S(E_n)-\operatorname{Im}S(0)\approx E_n\left[\frac{d\operatorname{Im}S}{dE_n}\right]_{E_n=0}.$$

计算导数后给出

$$\frac{dw}{dE_n}\sim\exp\left\{-\frac{2Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}E_n\left[\frac{3-E}{(E-1)(E+1)^2}+\frac{1}{\sqrt{2(E-1)^3}}\cos^{-1}\sqrt{\frac{E-1}{E+1}}\right]\right\}.$$

2. 如粒子能量满足微扰论条件，求垒顶之上的反射系数.

解. 采用 (43.1) 式，初态和末态波函数是沿相反方向行进的两个平面波，分别按单位流密度归一化和按动量除以 $2\pi\hbar$ 的 δ 函数归一化，式中的 $d\nu=dp'/2\pi\hbar$，而 p' 是反射后动量，算出对 p' 的积分(计及 δ 函数)后得

$$R=\frac{m^2}{\hbar^2p^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}U(x)e^{2ipx/\hbar}dx\right|^2.\tag{1}$$

如果微扰论的适用条件得到满足，此式即成立，这个条件为 $Ua/\hbar v\ll 1$，a 为势垒宽度(见 § 45 附注 3)，同时有 $pa/\hbar\lesssim 1$. 后一条件保证了 $R(p)$ 函数的非指数性；不然的话，(1)式的成立问题尚需作进一步的研究.

3. 当 $U(x)$ 函数在 $x=x_0$ 处具有一个斜率间断点时，试求在准经典势垒垒顶之上的反射系数.

解. 如果 $U(x)$ 函数对实的 x 值具有某种奇点，则反射系数主要由该点附近的场所决定，并可用微扰论形式地加以计算，并不要求微扰论对所有的 x 都成立；准经典条件的满足已经足够. 我们就得题 2 的(1)式，唯一差别是入射粒子的动量必须改成 $p(x)$ 在奇点处的值.

目前情形下我们取斜率间断点为 $x=0$ 点，因此在这点附近有

$$x>0\text{ 时 }U=-F_1x;\quad x<0\text{ 时 }U=-F_2x.$$

F_1 不同于 F_2. 对 x 进行积分时，可在被积函数中引进一个阻尼因子 $e^{\mp\lambda x}$，积出后再令 $\lambda\to 0$. 结果为

$$R=\frac{m^2\hbar^2}{16p_0^6}(F_2-F_1)^2,$$

① $E_n=0$ 时，函数 $\operatorname{Im}S(E_n)$ 有一个尖点，从尖点出发不管对正的和负的 E_n(负值对应于中子被重核俘获)，函数值都增长.

式中的 $p_0=p(0)$.

§53. 绝热微扰作用下的跃迁

我们在§41中已经提到过，在微扰随时间的变化十分缓慢的极限情形下，系统自一态到另一态的跃迁几率趋于零．现在来定量地研究这个问题，算出在缓变（绝热）微扰作用下的跃迁几率（Л. Д. Ландау 1961）.

设系统的哈密顿量为时间的缓变函数，当 $t\to\pm\infty$ 时趋向一定的极限．并设 $\psi_n(q, t)$ 和 $E_n(t)$ 是由薛定谔方程 $\hat{H}(t)\psi_n=E_n\psi_n$ 解出的本征函数和能量本征值(依赖于时间参量)；由于$\hat{H}$的时间变化具有绝热性，E_n 和 ψ_n 的时间变化也是缓慢的．我们面临的问题是，如果 $t\to-\infty$时该系统处于 ψ_1 态，求 $t\to+\infty$时系统处于某一 ψ_2 态的几率 w_{12}.

微扰的缓变性意味着"跃迁过程"具有很长的持续时间，因而作用量的改变$\left(由积分式-\int E(t)dt 给出\right)$很大．在这个意义上所设问题具有准经典性，所求的几率主要由下列 $t=t_0$ 值确定：

$$E_1(t_0)=E_2(t_0), \tag{53.1}$$

t_0相当于经典力学中的"跃迁时刻"(参考§52)；实际上，这样的跃迁在经典力学中当然是不可能的，它表现于方程式(53.1)具有复根．与此有关，就有必要研究 t 为复参量时在 $t=t_0$ 点的邻域内薛定谔方程之解所具有的特性，在 t_0点处两个能量本征值变成相等.

我们将看到，在该点附近本征函数 ψ_1, ψ_2将随 t强烈变化．为了求出其关系，我们先令 ψ_1, ψ_2 的线性组合为 φ_1, φ_2，并满足下列条件：

$$\int\varphi_1^2dq=\int\varphi_2^2dq=0, \quad \int\varphi_1\varphi_2dq=1. \tag{53.2}$$

只要适当选择复组合系数(t的函数)，总能做到这一点．φ_1 和 φ_2 在 $t=t_0$ 处没有奇点．

现在把本征函数写成下列线性组合形式：

$$\psi=a_1\varphi_1+a_2\varphi_2. \tag{53.3}$$

要注意的是，当“时间” t 为复变量时，由于势能 $U(t)\neq U(t)^*$，$\hat{H}(t)$ 算符[呈(17.4)形式]仍等于它的转置算符($\hat{H}=\tilde{\hat{H}}$)但不再厄密($\hat{H}\neq\tilde{\hat{H}}^*$)．

把(53.3)式代入薛定谔方程，对该式左乘 φ_1 或 φ_2，然后对 dq 积分．引入下列记号：

$$H_{ik}(t)=\int\varphi_i\hat{H}\varphi_k dq, \tag{53.4}$$

考虑到哈密顿量的上述性质我们有 $H_{12}=H_{21}$，结果得下列方程组：

$$\begin{aligned}H_{11}a_1+H_{12}a_2&=Ea_2,\\ H_{12}a_1+H_{22}a_2&=Ea_1.\end{aligned} \tag{53.5}$$

这个方程组有非零解的条件为 $(H_{12}-E)^2=H_{11}H_{22}$，此式之根给出了能量本征值：

$$E=H_{12}\pm\sqrt{H_{11}H_{22}}. \tag{53.6}$$

把它代入(53.5)式中，得

$$\frac{a_2}{a_1}=\pm\sqrt{\frac{H_{11}}{H_{22}}}. \tag{53.7}$$

由(53.6)式可知，为使在 $t=t_0$ 点两个本征值相等，其中的 H_{11} 或 H_{22} 在该点应等于零；我们假定它是 H_{11}．在正则点，一个函数一般讲来随 $t-t_0$ 而趋于零，因此有

$$E(t)-E(t_0)=\pm常数\times\sqrt{t-t_0}, \tag{53.8}$$

即 $E(t)$ 在 $t=t_0$ 处具有支点．我们还有 $a_2\sim\sqrt{t-t_0}$，故在 $t=t_0$ 点只有一个本征函数 ϕ_1．

现在我们看到，所设问题在形式上完全类似于§52中讨论过的垒顶反射问题．我们有“对时间为准经典的”$\Psi(t)$波函数，代替了§52中对坐标为准经典的函数，希望求出$t\to+\infty$时波函数中的$c_2\psi_2 e^{-iE_2t/\hbar}$项，而当$t\to-\infty$时波函数为$\Psi(t)=\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$．这类似于用$x\to+\infty$的透射波求出$x\to-\infty$的反射波问题．欲求的跃迁几率为$w_{21}=|c_2|^2$．作用量$S=-\int E(t)dt$是由具有复支点的$E(t)$函数的时间积分给出[正如积分$\int pdx$中的$p(x)$函数具有复支点那样]，因此，所考虑的问题，可以通过t复平面上从很大负值到很大正值的一个积分回路加以解决，正如§52中对x复平面所作的那样，我们不在这里重复这种推导．

我们假定实轴上有$E_2>E_1$，此时回路必须位于复变量t的上半平面（该处的比值$e^{-iE_2t/\hbar}/e^{-iE_1t/\hbar}$是增长的）．结果得下列公式[类似于(52.2)式]

$$w_{21}=\exp\left(\frac{2}{\hbar}\operatorname{Im}\int_{C'}E(t)dt\right),\tag{53.9}$$

其中的积分沿图19所示的回路（自左向右）进行．

在支点之左的回路上有$E=E_1$，支点之右的回路上有$E=E_2$．因此可把(53.9)写成

$$w_{21}=\exp\left(-2\operatorname{Im}\int_{t_1}^{t_0}\omega_{21}(t)dt\right),\tag{53.10}$$

其中的$\omega_{21}=(E_2-E_1)/\hbar$，$t_1$为实轴$t$上的任一点；$t_0$点应选(53.1)式的一个复根，此根位于上半平面内，并使(53.10)式中的指数幂具有最小的绝对值①．除了以上自1态直接跃迁到2态以外，还可能有通过几个中间态的“跃迁方式”；其几率也可用类似的

① t_0的可能值中尚须包含能使$E(t)$成为无穷大之点；对这些点而言(53.9)式指数前的系数不等于1.

公式表出．例如按 1→3→2 的“方式”进行跃迁时，(53.10) 式中的积分应改成以下两个积分之和

$$\int^{t_0^{(31)}} \omega_{31}(t)dt+\int^{t_0^{(23)}} \omega_{23}(t)dt.$$

式中的两个积分上限分别为 $E_1(t)$、$E_3(t)$ 以及 $E_2(t)$、$E_3(t)$ 的两个“交点”．以上的积分式，是采用同时围绕这两个复交点的一个回路后得出的．①

① 连续谱的中间态问题需另行考虑．

第八章　自　　旋

§54. 自　　旋

经典力学和量子力学中，角动量守恒律都是封闭系统空间各向同性的结果，这一点，早已用角动量和旋转对称性之间的关系论述过. 但在量子力学中，这个关系具有特别深远的意义，它确定了角动量这个概念的基本内容，特别是由于粒子角动量的经典定义 $\mathbf{r}\times\mathbf{p}$ 在量子力学中不再具有直接含义，因为位置和动量不能同时测量.

我们在 §28 中看到，如果 l 和 m 的值已给定，粒子波函数的角部关系就被确定，从而它在旋转下的所有对称性质也被确定. 这些性质最一般的表述可归结为波函数在坐标系转动下的变换规律.

多粒子系统的波函数 Ψ_{LM}（角动量 L 及其分量 M 的值业已给定）只有当坐标系绕 z 轴转动时才能保持不变①，任何改变 z 轴方向的转动，结果都会使角动量 z 分量没有定值. 这意味着，在新的坐标系中，这个波函数一般变为具有给定 L 值但有不同 M 值的 $2L+1$ 个函数的叠加（即线性组合）. 我们可以说，坐标系转动后，$2L+1$ 个函数 Ψ_{LM} 变成了它们相互的线性组合②. 其变换规律（即组合系数与坐标轴转动角之间的函数关系）完全由 L 值确定. 因

① 除了一个不重要的周相因子外.

② 用数学术语来说，这组函数构成了旋转群的一个不可约表示. 得以进行相互线性变换的这组函数中的独立函数的个数，称为该表示的维数；并且假定，这个数在函数组的相互线性变换中不可能再少.

此角动量被赋予量子数的含义，它能对一个系统的各个态按照坐标系转动下的变换性质加以分类．角动量概念的这一方面，在量子力学中特别重要，因为它和角部波函数的显示式没有直接的联系；不用这些显示式也能表出这组函数的相互变换规律．

我们来考虑一个复合粒子，例如一个原子核，它整个地静止并且处于某一确定内部状态中．除了内能外，由于核内粒子的运动，它还具有确定的角动量值 L．这个角动量可以有 $2L+1$ 种不同的空间取向．因此，当我们考虑这个复合粒子的整体运动时，除了坐标外，还必须增加一个分立变量：它的内部角动量在空间某一选定方向上的投影．

根据我们对角动量概念的上述理解，有关它的起源问题显得并不重要．我们可以从中归结出“内禀”角动量的概念，用以描述粒子，不管这个粒子是“复合”的还是“基本”的．

因此，在量子力学中，每个基本粒子必须赋予一个与其空间运动无关的“内禀”角动量．基本粒子的这个性质是量子理论中特有的(在 $\hbar\to 0$ 的极限下消失)，因此在原则上不存在经典解释①．

一个粒子的内禀角动量称为该粒子的**自旋**，以便区别于粒子空间运动所产生的角动量，所谓**轨道角动量**②．我们所讲的粒子可以是一个基本粒子，也可以是某些方面类似于基本粒子的一个复合粒子(例如一个原子核)．一个粒子的自旋（和轨道角动量一样，以 $\hbar$ 为量度单位)用 s 来代表．

对于有自旋的粒子，用波函数描述其状态时，这个波函数必须

① 例如，把基本粒子的内禀角动量想象为“绕自身轴”旋转的结果，这是完全没有意义的．

② 电子具有内禀角动量的物理概念是由 G．乌伦贝克(Uhlenbeck)和 S．高兹米特(Goudsmit)于 1925 年提出的．1927 年 W．泡利(Pauli)把自旋引入量子力学中．

不但能确定该粒子处于不同空间位置的几率，而且也能确定其自旋具有各种可能取向的几率．因此，这个波函数不但依赖于三个连续变量，即粒子的三个坐标，而且还依赖于一个分立的**自旋变量**，它给出自旋在空间某一指定方向（z 轴）的投影并取为数有限的分立值，我们用 σ 代表这个自旋变量．

令 $\psi(x, y, z; \sigma)$ 为这样的波函数．实质上它代表了对应于不同 σ 值的一组不同的坐标函数；这些函数称为波函数的各个**自旋分量**．

下列积分

$$\int|\psi(x, y, z; \sigma)|^2 dV$$

确定了粒子具有某个 σ 值的几率．粒子具有任意的 σ 值并处于 dV 体积元内的几率为

$$dV\sum_{\sigma}|\psi(x, y, z; \sigma)|^2.$$

量子力学的自旋算符，作用于波函数的自旋变量 σ 上．换句话说，它以某种方式把波函数的各个分量进行相互线性变换．这个算符的形状将在以后建立．但从最一般的考虑很易知道，算符 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 应该满足和轨道角动量一样的对易条件．

角动量算符和无限小旋转算符基本上相同．在§26 中推导轨道角动量算符的具体表式时，我们考虑了旋转算符作用在一个坐标函数上所得的结果．在自旋的情形下，这一推导失去意义，因为自旋算符不是作用在坐标上，而是作用在自旋变量上的．因此，为了求得对易关系式，我们必须把一般形式的无限小旋转操作看作一般的坐标系旋转．如果我们先绕 x 轴再绕 y 轴连接进行两次无限小旋转，或者把次序倒过来，先绕 y 轴再绕 x 轴，经过直接计算后很易证明，以上两种操作结果的差别等于绕 z 轴的一个无限

小旋转（转过的角度等于绕 x 轴和 y 轴的两个转角的乘积）．我们不准备进行这种简单的计算．它的结果仍得通常的角动量分量算符之间的对易关系式；由此可见，这一对易关系式对自旋算符讲来也必成立：

$$\{\hat{s}_y, \hat{s}_z\} = i\hat{s}_x, \quad \{\hat{s}_z, \hat{s}_x\} = i\hat{s}_y, \quad \{\hat{s}_x, \hat{s}_y\} = i\hat{s}_z. \qquad (54.1)$$

由这个关系式导出的所有物理结论，对自旋也都成立．

对易关系式(54.1)能使我们求出所有可能的自旋绝对值和所有可能的自旋分量值．§27 中导出的所有结果［(27.7)－(27.9)式］仅仅应用了这个对易关系式，因此这些结果在这里也能全部适用，只要把上述各式中的 **L** 换成 **s** 就可以了．根据(27.7)式，自旋 z 分量的本征值是递差数为 1 的一组数值．但是我们不能象轨道角动量的 L_z 分量那样断定这些数值一定都是整数［§27 之初给出的推导在这里不能成立，因为它是以(26.14)式的 $\hat{l}_z$ 算符为基础的，这个表式只对轨道角动量成立］．

其次，s_z 这套本征值具有上下限，这两个上下限的绝对值相等而符号相反，我们用 $\pm s$ 表示之．s_z 的最大值和最小值之差 $2s$ 必须是一个整数或零．因此 s 可取 0、$\frac{1}{2}$、1、$\frac{3}{2}$、……等值．

故自旋平方的本征值等于

$$\mathbf{s}^2 = s(s+1), \qquad (54.2)$$

其中的 s 可以是一个整数(包括零)也可以是一个半整数．s 给定后，自旋的 s_z 分量可取 $s, s-1, \cdots, -s$，等 $2s+1$ 个不同的数值．因此，自旋为 s 的粒子波函数具有 $2s+1$ 个分量①．

实验表明，大多数的基本粒子［电子，正电子，质子，中子，α 粒

① 由于每类粒子的 s 是一个给定值，故在经典力学极限情形下($\hbar \to 0$)自旋角动量 $\hbar s$ 趋于零．对轨道角动量讲来由于 l 可取任意值，这样的论证就失去意义．过渡到经典力学时，$\hbar$ 趋于零同时 l 趋向无穷大，可是乘积 $\hbar l$ 仍为有限值．

子和所有的超子(Λ, Σ, Ξ)]具有$\frac{1}{2}$的自旋. 此外,也有些基本粒子(π 介子和K介子)的自旋等于零.

一个粒子的总角动量等于它的轨道角动量 $\mathbf{l}$ 加上自旋 $\mathbf{s}$. 后两个算符作用于函数的不同变量上,当然是彼此对易的. 总角动量

$$\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s} \tag{54.3}$$

的本征值,与两个不同粒子的轨道角动量之和一样,决定于"矢量模型"的相加法则(§31). 这就是说,给定了 l 和 s 以后,总角动量可取 $l+s, l+s-1, \cdots, |l-s|$ 等值. 因此,轨道角动量 l 不等于零的一个电子$\left(\text{自旋为}\frac{1}{2}\right)$具有总角动量 $j=l\pm\frac{1}{2}$; $l=0$ 时, j 只有一个值 $j=\frac{1}{2}$.

多粒子系统的总角动量算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 等于每个粒子的角动量算符 $\hat{\mathbf{j}}$ 之和,它的本征值仍用矢量模型法则加以确定. 角动量 $\mathbf{J}$ 可以表成下列形状:

$$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}, \quad \mathbf{L}=\sum_a \mathbf{l}_a, \quad \mathbf{S}=\sum_a \mathbf{s}_a, \tag{54.4}$$

其中的 $\mathbf{S}$ 可称为该系统的**总自旋**, $\mathbf{L}$ 可称为该系统的**总轨道角动量**. 我们注意到,如果该系统的总自旋为半整数(或整数),则总角动量也是半整数(或整数),因为轨道角动量永远是整数. 特别是,如果该系统是由偶数个同类粒子组成的,它的总自旋永远是整数,从而它的总角动量也是整数.

一个粒子的总角动量算符 $\hat{\mathbf{j}}$ (或一个多粒子系统的 $\hat{\mathbf{J}}$),和轨道角动量算符或自旋算符满足同样的对易法则,这个法则是任意角动量所应满足的普遍的对易法则. 由这个对易法则所导出的角动量矩阵元公式(27.13),对任意的角动量讲来也都成立,只要这

些矩阵元是由该角动量的本征态所定义的. 对任意矢量的矩阵元、公式(29.7～10)也同样成立(改变相应的记号).

例　题

自旋为$\frac{1}{2}$的粒子处于$s_z=\frac{1}{2}$的态中. 求该自旋在z'轴上的投影取各可能值的几率, 设z'轴和z轴的夹角为θ.

解. 平均后的自旋矢量$\mathbf{s}$显然沿z轴, 且其数值等于$\frac{1}{2}$. 把它投影到z'轴上, 求得自旋沿z'轴的平均值为$\bar{s}_{z'}=\frac{1}{2}\cos\theta$. 另一方面, 我们又有$\bar{s}_{z'}=\frac{1}{2}(w_+-w_-)$, 其中的$w_\pm$为$s_{z'}=\pm\frac{1}{2}$的几率. 考虑到$w_++w_-=1$, 我们得

$$w_+=\cos^2(\theta/2),\quad w_-=\sin^2(\theta/2).$$

§55. 自旋算符

在本章以后各节中, 我们不想讨论波函数与坐标的关系. 例如, 当我们讲到坐标系旋转后函数$\psi(\sigma)$的行为时, 我们可以假定该粒子处于原点, 使得它的坐标在旋转中保持不变, 这样得到的结果将标志出$\psi(\sigma)$函数对自旋变量σ而言的行为.

变量σ和普通变量(坐标变量)的区别在于它的分立性. 一个线性算符作用在分立变量σ的函数上, 所得的最普遍形式为

$$(\hat{f}\psi)(\sigma)=\sum_{\sigma'}f_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'),\tag{55.1}$$

其中的$f_{\sigma\sigma'}$是一些常数. 我们把$\hat{f}\psi$放在括号内是为了强调在它后面所跟的自旋宗量不是属于原函数ψ, 而是属于用算符$\hat{f}$作用后所得的那个函数. 容易证明, $f_{\sigma\sigma'}$是和按通常规则(11.5)所定义的算符矩阵元一致的①.

(11.5)中对坐标的积分现在换成对分立变量求和. 所以矩阵

① 注意(55.1)式右边矩阵元的下标次序与(11.11)式中的通常次序相反.

元的定义为

$$f_{\sigma_2\sigma_1}=\sum_{\sigma}\psi^*_{\sigma_2}(\sigma)[\hat{f}\psi_{\sigma_1}(\sigma)]. \qquad (55.2)$$

其中 $\psi_{\sigma_1}(\sigma)$ 和 $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$ 是算符 $\hat{s}_z$ 的本征函数，属于本征值 $s_z=\sigma_1$ 和 σ_2；每个函数对应于一个态，粒子处于此态时具有确定的 s_z 值，亦即此时波函数只有一个分量不等于零①：

$$\psi_{\sigma_1}(\sigma)=\delta_{\sigma\sigma_1}, \quad \psi_{\sigma_2}(\sigma)=\delta_{\sigma\sigma_2}, \qquad (55.3)$$

根据(55.1)，

$$\begin{aligned}(\hat{f}\psi_{\sigma_1})(\sigma)&=\sum_{\sigma'}f_{\sigma\sigma'}\psi_{\sigma_1}(\sigma')\\&=\sum_{\sigma'}f_{\sigma\sigma'}\delta_{\sigma'\sigma_1}\\&=f_{\sigma\sigma_1}.\end{aligned}$$

把上式及 $\psi_{\sigma_2}(\sigma)$ 的表式代入(55.2)，该式恒得到满足；证毕.

由此可见，作用于 σ 的函数上的算符可以表成一个 $(2s+1)$ 行 $(2s+1)$ 列的矩阵．特别是自旋算符本身，作用在波函数上后，按(55.1)有

$$(\hat{\mathbf{s}}\psi)(\sigma)=\sum_{\sigma'}\mathbf{s}_{\sigma\sigma'}\psi(\sigma'). \qquad (55.4)$$

按照§54末段所述，矩阵 $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ 与§27所得的矩阵 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 相同，只是把字母 L 和 M 改成 s 和 σ：

$$\left.\begin{aligned}&(s_x)_{\sigma,\sigma-1}=(s_x)_{\sigma-1,\sigma}=\frac{1}{2}\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)},\\&(s_y)_{\sigma,\sigma-1}=-(s_y)_{\sigma-1,\sigma}=-\frac{1}{2}i\sqrt{(s+\sigma)(s-\sigma+1)},\\&(s_z)_{\sigma,\sigma}=\sigma.\end{aligned}\right\} \qquad (55.5)$$

---

① 更明确地说，我们应写成

$$\psi_{\sigma_1}(\sigma)=\psi(x,y,z)\delta_{\sigma_1\sigma}.$$

(55.3)中略去了坐标因子，在那里并不重要．

我们必须再一次强调 s_z 的特定本征值 σ_1 或 σ_2 有别于独立变量 σ.

这就确定了自旋算符.

在自旋为$\frac{1}{2}\left(s=\frac{1}{2},\ \sigma=\pm\frac{1}{2}\right)$的重要情形下，这些矩阵是两行两列的，具有形式

$$\hat{\mathbf{s}}=\frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{55.6}$$

其中①

$$\hat{\sigma}_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_y=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_z=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}. \tag{55.7}$$

这些矩阵称为**泡利矩阵**．矩阵$\hat{s}_z=\frac{1}{2}\hat{\sigma}_z$确是对角的，因为它是用$s_z$本身的本征函数组来定义的②.

下面是泡利矩阵的一些特殊性质．把(55.7)中的矩阵直接相乘，得下列方程：

$$\left.\begin{aligned}&\hat{\sigma}_x^2=\hat{\sigma}_y^2=\hat{\sigma}_z^2=1,\\ &\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z=i\hat{\sigma}_x,\quad \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x=i\hat{\sigma}_y,\quad \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y=i\hat{\sigma}_z,\end{aligned}\right\} \tag{55.8}$$

由上式及一般对易规则(54.1)，得

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_k+\hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_i=2\delta_{ik}, \tag{55.9}$$

亦即泡利矩阵彼此反对易．根据以上诸式，不难验证下列有用的

---

① (55.7)中所列的矩阵，行和列都按σ的值编号，行数对应于矩阵元的第一个脚标，列数则对应于第二个脚标．目前情形下，这些编号数为$\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$．(55.4)式所示的算符，其作用是把矩阵的第σ行乘以由波函数各个分量组成的一个列矩阵：

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi\left(\frac{1}{2}\right)\\ \psi\left(-\frac{1}{2}\right)\end{pmatrix}.$$

② 用同一字母代表自旋分量和泡利矩阵，不会发生混淆，因为后者总是带有"^"符号.

公式:

$$\hat{\sigma}^2=3,\quad (\hat{\sigma}\cdot\mathbf{a})(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{b})=\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}+i\hat{\sigma}\cdot\mathbf{a}\times\mathbf{b}. \tag{55.10}$$

式中的 **a** 和 **b** 是任意矢量①. 按照上列诸式，由矩阵 $\hat{\sigma}_i$ 组成的任意标量多项式,都可以化简成一个与 $\hat{\sigma}$ 无关的项以及 $\hat{\sigma}$ 的线性项;因此,$\hat{\sigma}$ 算符的任意标量函数都可化成一个线性函数(见题1). 最后,泡利矩阵及其乘积的迹(对角元素之和)为

$$\mathrm{tr}\sigma_i=0,\quad \mathrm{tr}\sigma_i\sigma_k=2\delta_{ik}. \tag{55.11}$$

本章的以后几节,将对波函数的自旋性质,包括在坐标系任意旋转下的行为,进行详细的讨论,但是我们可以立刻看出波函数的一种重要性质,即绕 z 轴转动下它们的行为.

假定绕 z 轴转动无限小角 $\delta\phi$. 这种转动的算符,可通过角动量算符(目前情形下是自旋算符)表成 $1+i\delta\phi\cdot\hat{s}_z$. 因此,作为转动的结果,函数组 $\psi(\sigma)$ 变成 $\psi(\sigma)+\delta\psi(\sigma)$,其中

$$\delta\psi(\sigma)=i\delta\phi\cdot\hat{s}_z\psi(\sigma)=i\sigma\psi(\sigma)\delta\phi,$$

把上式写成 $d\psi/d\phi=i\sigma\psi(\sigma)$ 形式，并进行积分,我们发现转过有限角 ϕ 时 $\psi(\sigma)$ 变成

$$\psi'(\sigma)=\psi(\sigma)e^{i\sigma\phi}. \tag{55.12}$$

特别是转过 2π 角后,$\psi(\sigma)$ 要乘以因子 $e^{2\pi i\sigma}$. 这个因子对所有的 σ 而言都是一样的,它等于 $(-1)^{2s}$(2σ 和 $2s$ 的宇称永远相同).由此可见,当坐标系绕轴旋转一整周以后,自旋为整数的粒子波函数回到原值,而自旋为半整数的粒子波函数要变一符号.

例 题

1. 试把标量 $a+\mathbf{b}\cdot\hat{\sigma}$ 的任意函数化成对泡利矩阵为线性的另一个函数.

---

① (55.8)~(55.10)右边与 $\hat{\sigma}$ 无关之项，当然应该理解成为乘有一个两行两列单位矩阵.

解. 为了确定所求公式 $f(a+\mathbf{b}\cdot\hat{\sigma})=A+\mathbf{B}\cdot\hat{\sigma}$ 中的系数，我们注意到，当取 z 轴沿 $\mathbf{b}$ 的方向时，算符 $a+\mathbf{b}\cdot\hat{\sigma}$ 的本征值为 $a\pm b$，算符 $f(a+\mathbf{b}\cdot\hat{\sigma})$ 的相应本征值为 $f(a\pm b)$．从而求出

$$A=\frac{1}{2}[f(a+b)+f(a-b)],\quad \mathbf{B}=(\mathbf{b}/2b)[f(a+b)-f(a-b)].$$

2．自旋为$\frac{1}{2}$的两个粒子处于 $\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2$ 具有定值(0 或 1)的态中．求标积 $\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2$ 的数值．

解. 按一般公式(31.3)(这个公式对任意两个角动量的相加成立)，我们得

$$S=1\text{ 时 }\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2=\frac{1}{4};\quad S=0\text{ 时 }\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2=-\frac{3}{4}.$$

3．$\hat{\mathbf{s}}$ 算符(自旋值 s 为任意)的各次幂中哪些是线性独立的?

解. 由 $\hat{s}_z$ 及其所有可能本征值之差组成的下列算符

$$(\hat{s}_z-s)(\hat{s}_z-s+1)\cdots(\hat{s}_z+s)$$

作用于任一波函数上等于零，故这个算符本身等于零．由此可见，$(\hat{s}_z)^{2s+1}$ 可以通过 s_z 算符的较低次的乘幂表出，因此只有 1 到 $2s$ 的乘幂是线性独立的．

§56. 旋　　量

自旋为零时，波函数只有一个分量 $\psi(0)$．用自旋算符作用后变成零：$\hat{\mathbf{s}}\psi=0$．$\hat{\mathbf{s}}$ 和无限小旋转算符之间的关系说明，自旋为零的粒子波函数在坐标系转动下是不变的，也就是说它是一个标量．

自旋为$\frac{1}{2}$的粒子波函数具有两个分量，$\psi\left(\frac{1}{2}\right)$和 $\psi\left(-\frac{1}{2}\right)$．为以后推广方便计，我们分别用上指标 1 和 2 来区别这两个分量．这个具有两个分量的量

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi^1\\ \psi^2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\psi\left(\frac{1}{2}\right)\\ \psi\left(-\frac{1}{2}\right)\end{pmatrix}\tag{56.1}$$

称为一个旋量.

坐标系的任意转动中，旋量的分量作线性变换：

$$\psi^{1'}=a\psi^1+b\psi^2,\quad \psi^{2'}=c\psi^1+d\psi^2. \tag{56.2}$$

上式可写成

$$\psi^{\lambda'}=(\hat{U}\psi)^{\lambda},\quad \hat{U}=\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \tag{56.3}$$

其中 $\hat{U}$ 是变换矩阵①. 它的矩阵元一般是坐标轴转角的复函数. 这些矩阵元之间存在着一些关系，这些关系直接来自旋量作为粒子波函数所加的物理条件.

我们来考虑双线性型

$$\psi^1\phi^2-\psi^2\phi^1, \tag{56.4}$$

其中 ψ 和 ϕ 是两个旋量. 经简单计算后，得

$$\psi^{1'}\phi^{2'}-\psi^{2'}\phi^{1'}=(ad-bc)(\psi^1\phi^2-\psi^2\phi^1),$$

亦即坐标系转动后，(56.4)式变成它自身. 但如只有一个函数变成自身，这个函数就可看作自旋为零，因而它必是一个标量；也就是说，不管坐标系怎样转动，这个函数必须保持不变. 从而有

$$ad-bc=1, \tag{56.5}$$

即变换矩阵的行列式等于 1. ②

进一步的关系来自对下式的要求：

$$\psi^1\psi^{1*}+\psi^2\psi^{2*}. \tag{56.6}$$

此式确定了空间某一给定点找到粒子的几率，它应是一个标量. 凡使一组量的模量平方之和保持不变的变换，是一个么正变换，因此必有 $\hat{U}^{+}=\hat{U}^{-1}$(见§12). 按条件(56.5)，逆矩阵为

$$\hat{U}^{-1}=\begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix},$$

---

① 记号 $\hat{U}\psi$ 表明矩阵 $\hat{U}$ 的行乘以列 ψ.

② 这样两个量的变换称为二元变换.

把它和下列厄米共轭矩阵等同起来:

$$\hat{U}^{+}=\begin{pmatrix} a^* & c^* \\ b^* & d^* \end{pmatrix},$$

得到

$$a=d^*,\quad b=-c^*. \tag{56.7}$$

鉴于关系式(56.5)和(56.7), a、b、c、d 四个复量中实际上只含三个独立的实参量, 对应于定义三维坐标系转动所需的三个角度.

比较(56.4)和(56.6)两个标量式, 可知 ψ^{1*} 和 ψ^{2*} 必须分别地按 ψ^2 和 $-\psi^1$ 的规律变换. 应用(56.5)和(56.7)很易验证这一点①.

旋量代数可以表成类似于张量代数的形式. 为此, 除了逆变分量 ψ^1, ψ^2 外(具有上指标), 还引入下式定义的**协变分量**(具有下指标):

$$\psi_1=\psi^2,\quad \psi_2=-\psi^1. \tag{56.8}$$

两个旋量的不变量组合式(56.4)还可以写成标积形式:

$$\psi^\lambda\phi_\lambda=\psi^1\phi_1+\psi^2\phi_2=\psi^1\phi^2-\psi^2\phi^1. \tag{56.9}$$

和张量代数一样, 今后凡在同一项中重复出现同一指标者, 就意味着对该指标求和(**叠标**). 在旋量代数中, 我们应该记住下列规则. 根据

$$\psi^\lambda\phi_\lambda=\psi^1\phi_1+\psi^2\phi_2=-\psi_2\phi^2-\psi_1\phi^1=-\psi_\lambda\phi^\lambda,$$

故

$$\psi^\lambda\phi_\lambda=-\psi_\lambda\phi^\lambda. \tag{56.10}$$

由此可知任一旋量和它自己的标积等于零:

---

① 这个性质与时间反演对称性密切相联. 后者(见§18)包括把波函数改成它的复共轭. 时间反演下, 角动量分量也变号. 因此 $\psi^1\equiv\psi\left(\frac{1}{2}\right)$ 和 $\psi^2\equiv\psi\left(-\frac{1}{2}\right)$ 的复共轭函数必然具有自旋投影分别为 $-\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$ 的那些分量的性质.

$$\psi^\lambda\psi_\lambda=0. \tag{56.11}$$

根据前面的讨论，ψ_1 和 ψ_2 像 ψ^{1*} 和 ψ^{2*} 那样地变换，即

$$\psi'_\lambda=(\hat{U}^*\psi)_\lambda. \tag{56.12}$$

乘积 $\hat{U}^*\psi$ 也可写作带有转置矩阵 $\tilde{\hat{U}}^*$ 的 $\psi\tilde{\hat{U}}^*$. 由于 $\hat{U}$ 为幺正，我们有 $\tilde{\hat{U}}^*=\hat{U}^{-1}$，故 $\psi'_\lambda=(\psi\hat{U}^{-1})_\lambda$，或①

$$\psi_\lambda=(\psi'\hat{U})_\lambda. \tag{56.13}$$

仿照通常张量代数中从矢量过渡到张量的情形，我们也可以引进**高秩旋量**的概念. 如果一量 $\psi^{\lambda\mu}$ 具有四个分量，它们按两个一秩旋量的分量乘积 $\psi^\lambda\phi^\mu$ 的规律变换，则这个量称为二秩旋量. 除了逆变分量 $\psi^{\lambda\mu}$ 外，还可以考虑协变分量 $\psi_{\lambda\mu}$ 和混合分量 $\psi_\lambda{}^\mu$，它们分别按乘积 $\psi_\lambda\phi_\mu$ 和 $\psi_\lambda\phi^\mu$ 的变换规律变换. 任意秩旋量都可用同法定义.

旋量的逆变分量和协变分量的相互变换可写成

$$\psi_\lambda=g_{\lambda\mu}\psi^\mu,\quad \psi^\lambda=g^{\mu\lambda}\psi_\mu, \tag{56.14}$$

其中

$$(g_{\lambda\mu})=(g^{\lambda\mu})=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix} \tag{56.15}$$

为二维矢量空间中的**度规旋量**. 例如，我们有

$$\psi_\lambda{}^\mu=g_{\lambda\nu}\psi^{\nu\mu},\quad \psi_{\lambda\mu}=g_{\lambda\nu}g_{\mu\rho}\psi^{\nu\rho},$$

因此有 $\psi_{12}=-\psi_1{}^1=-\psi^{21}$，$\psi_{11}=\psi_1{}^2=\psi^{22}$ 等等.

$g_{\lambda\mu}$ 本身构成一个二秩反对称单位旋量. 容易看出它的各分量值在坐标系变换下保持不变，且有

$$g_{\lambda\nu}g^{\mu\nu}=\delta_\lambda^\mu, \tag{56.16}$$

其中 $\delta_1{}^1=\delta_2{}^2=1$，$\delta_2{}^1=\delta_1{}^2=0$.

和通常的张量代数一样，旋量代数中也有两种基本运算法则:

---

① 记号 $\psi\hat{U}$（ψ 在 $\hat{U}$ 的左侧）代表分量(ψ_1,ψ_2)作为一行乘以矩阵 $\hat{U}$ 的列.

乘法、以及对一对指标的短缩．两个旋量相乘给出一个更高秩的旋量；例如由二秩旋量 $\psi_{\lambda\mu}$ 和三秩旋量 $\varphi^{\nu\rho\sigma}$ 可以组成一个五秩旋量 $\psi_{\lambda\mu}\varphi^{\nu\rho\sigma}$．一对指标的短缩（即对一个协变指标和一个逆变指标的各个分量求和）使一个旋量降低两秩．例如旋量 $\psi_{\lambda\mu}{}^{\nu\rho\sigma}$ 对指标 μ 和 ν 的短缩给出三秩旋量 $\psi_{\lambda\mu}{}^{\mu\rho\sigma}$；$\psi_{\lambda}{}^{\mu}$ 的短缩给出标量 $\psi_{\lambda}{}^{\lambda}$．这里有一条规则和（56.10）式表明的规则相似：如果我们把被短缩的两个指标上下对调一下，该旋量就变一符号（即 $\psi_{\lambda}{}^{\lambda}=-\psi^{\lambda}{}_{\lambda}$）．根据这一规则，如有一旋量对某两个指标是对称的，对这两个指标短缩的结果就等于零，因此，对一个两秩对称旋量 $\psi_{\lambda\mu}$ 讲来，我们有 $\psi_{\lambda}{}^{\lambda}=0$．

一个 n 秩旋量如果对它的所有指标都是对称的，则称为**对称旋量**．从非对称旋量出发，可以通过**对称化手续**造出一个对称旋量，这种对称化手续，就是把所有指标进行各种可能的对换，然后把所得的分量全部相加起来．如上所述，从一个对称旋量的分量出发，不可能（通过短缩）造出更低秩的旋量．

只有二秩旋量可以对它的所有指标反对称．因为每一个指标只能取两个值，在三个或更多个指标中，最少有两个指标必然会取相同的数值，从而使该（全反对称）旋量的各个分量都恒等于零．任意一个二秩反对称旋量等于一个单位旋量 $g_{\lambda\mu}$ 乘上一个标量．根据上述理由，我们可得下列关系式：

$$g_{\lambda\mu}\psi_{\nu}+g_{\mu\nu}\psi_{\lambda}-g_{\nu\lambda}\psi_{\mu}=0, \tag{56.17}$$

（其中的 ψ_{λ} 是任一旋量），这是因为式左的表式是一个三秩反对称旋量（我们很易验证）．

如果一个旋量等于旋量 $\psi_{\lambda\mu}$ 的自乘，对其中的一对指标短缩后，另一对指标就成为反对称的：

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_{\mu}{}^{\nu}=-\psi_{\lambda}{}^{\nu}\psi_{\mu\nu}$$

如上所述，这个旋量应该等于旋量 $g_{\lambda\mu}$ 乘上一个标量．这个标量

因子应该这样来确定，使得对另一对指标再短缩后能够得到正确的结果，按此有：

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_{\mu}{}^{\nu}=-\frac{1}{2}\psi_{\rho\sigma}\psi^{\rho\sigma}g_{\lambda\mu}. \tag{56.18}$$

旋量 $\psi^{*}_{\dot{\lambda}\dot{\mu}\cdots}$ 的各个分量是 $\psi_{\lambda\mu\cdots}$ 的复共轭量，它按逆变旋量 $\psi^{\lambda\mu}$ 的各个分量变换，反之亦然。因此，任一旋量的各个分量的模量平方之和是一个不变量。

§57. 具有任意自旋的粒子波函数

纯形式地讲过任意秩的旋量代数以后，现在可以转入下一个问题：研究具有任意自旋的粒子波函数的性质。

这个问题最好通过自旋为$\frac{1}{2}$的一组粒子来考虑。总自旋 z 分量的最大可能值是$\frac{1}{2}n$，这是由于对每个粒子都有 $S_z=\frac{1}{2}$而得的结果（亦即所有粒子的自旋都取同一方向，沿 z 轴）。在这种情形下，我们可以明确地说该系统的总自旋 S 也等于$\frac{1}{2}n$。

这时，这个多粒子系统的波函数 $\psi(\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_n)$，除了$\psi\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\cdots,\frac{1}{2}\right)$分量外，其它的分量都等于零。如果把这个波函数写成 n 个旋量的乘积形式 $\psi^{\lambda}\varphi^{\mu}\cdots$，式中的每个旋量隶属于其中的一个粒子，那么，每个旋量中只有 $\lambda,\mu,\cdots=1$ 的分量不等于零。因此只有 $\psi^{1}\varphi^{1}\cdots$ 乘积不等于零。所有这些乘积的集合组成一个 n 秩旋量，并且对所有的指标对称。如果变换坐标系（使得各个粒子的自旋不再沿 z 轴），我们就可以得到一个对称性与以前相同但具有普遍形式的 n 秩旋量。

波函数的"自旋"性质，实质上就是这组波函数对坐标系的旋

转而言所具有的性质，这种性质对于自旋为 s 的一个粒子，以及对于 $n=2s$ 个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子所组成的总自旋为 s 的一个多粒子系统，都是一样的．因此得出结论，自旋为 s 的一个粒子，它的波函数是一个 $n=2s$ 秩的对称旋量．

容易证明，一个 $2s$ 秩对称旋量的独立分量数确是等于 $2s+1$．因为 $2s$ 个指标为 1，零个指标为 2 的那些分量是相同的；$2s-1$ 个指标为 1 有一个指标为 2 的那些分量也是相同的，以此类推直到有零个指标为 1 有 $2s$ 个指标为 2 为止．

从数学上讲，各种对称旋量提供了一种分类方案，用以区分坐标系旋转时一组量可能具有的各种变换方式．如果有 $2s+1$ 个不同的量，变换成为它们之间的线性组合（同时这组量不管怎样地进行线性组合，其总数再也不能减少），则可断言，它们的变换规律等同于一个 $2s$ 秩对称旋量的分量的变换规律①．任意一组任意数目的函数，当坐标系旋转后如果变换成为它们之间的线性组合，这组函数就可化成（经过适当的线性变换后）一个或几个对称旋量．

因此一个 n 秩任意旋量 $\psi_{\lambda\mu\nu}\cdots$ 可以化成 n 秩、$n-2$ 秩、$n-4$ 秩…的对称旋量，其实际步骤如下．把旋量 $\psi_{\lambda\mu\nu}\cdots$ 对所有的指标对称化，可以组成一个 n 秩对称旋量．其次，原来的旋量 $\psi_{\lambda\mu\nu}\cdots$ 中任选一对指标加以缩缩，可得具有 $\psi^{\lambda}{}_{\lambda\nu}\cdots$ 等形式的各种 $n-2$ 秩旋量，再把这些旋量分别对称化后，得到许多 $n-2$ 秩对称旋量．在 $\psi_{\lambda\mu\nu}\cdots$ 中把两对指标缩缩后，再把所得旋量对称化，即得各种 $n-4$ 秩对称旋量，如此类推．

我们再来确立 $2s$ 秩对称旋量的各个分量与 $2s+1$ 个函数 $\psi(\sigma)$ 之间的关系（其中的 $\sigma=s, s-1, \cdots, -s$）．下列分量

---

① 换句话说，各种对称旋量构成了旋转群的各种不可约表示（见 §98）．

$$\psi^{\overbrace{11\cdots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\cdots2}^{s-\sigma}}$$

中，有 $s+\sigma$ 个指标为1，有 $s-\sigma$ 个指标为2，它所对应的自旋沿 z 轴的投影值为 σ. 实际上，如果我们再考虑 $n=2s$ 个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子所组成的一个系统，来代替自旋为 s 的一个粒子，则上述分量相当于下列乘积：

$$\overbrace{\psi^1\varphi^1\cdots}^{s+\sigma}\overbrace{\chi^2\rho^2\cdots}^{s-\sigma};$$

这个乘积隶属于这样的一个态，其中有 $s+\sigma$ 个粒子具有自旋投影 $\frac{1}{2}$，有 $s-\sigma$ 个粒子具有自旋投影 $-\frac{1}{2}$，故其总投影为 $\frac{1}{2}(s+\sigma)-\frac{1}{2}(s-\sigma)=\sigma$. 最后，选择上述旋量分量和 $\psi(\sigma)$ 函数的比例系数，使得下式能够成立：

$$\sum_{\sigma=-s}^{s}|\psi(\sigma)|^2=\sum_{\lambda,\mu,\cdots=1}^{2}|\psi^{\lambda\mu\cdots}|^2. \tag{57.1}$$

这个和应是一个标量，因为它等于粒子在空间某一给定点的几率. 在上式右边的求和中，$(s+\sigma)$ 个指标都等于1的分量共有

$$\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!}$$

个. 由此可见，函数 $\psi(\sigma)$ 和旋量分量间的关系为

$$\psi(\sigma)=\sqrt{\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!}}\,\psi^{\overbrace{11\cdots1}_{s+\sigma}\overbrace{22\cdots2}^{s-\sigma}}. \tag{57.2}$$

(57.2)式不但保证满足条件(57.1)，而且容易证明还满足下列更普遍的条件：

$$\psi^{\lambda\mu\cdots}\varphi_{\lambda\mu\cdots}=\sum_{\sigma}(-1)^{s-\sigma}\psi(\sigma)\varphi(-\sigma), \tag{57.3}$$

其中的 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ 和 $\varphi_{\lambda\mu\cdots}$ 是两个不同的同秩旋量，而 $\psi(\sigma)$，$\varphi(\sigma)$ 是按(57.2)式由这些旋量所导出的函数。$(-1)^{s-\sigma}$ 因子的来源是由于，当我们把上述旋量分量的指标全部上升后，符号的变更次数等于其中取值为 2 的指标数。

(55.5)式确定了自旋算符作用于波函数 $\psi(\sigma)$ 上所得的结果。不难求出这些算符作用于具有 $2s$ 秩旋量形式的一个波函数上所得的结果。对自旋为$\frac{1}{2}$的情形讲来，函数$\psi\left(\frac{1}{2}\right)$，$\psi\left(-\frac{1}{2}\right)$等于旋量的分量 ψ^1, ψ^2。根据(55.6)和(55.7)式，自旋算符作用在这些分量上的结果为

$$
\begin{aligned}
&(\hat{s}_x\psi)^1=\frac{1}{2}\psi^2, \quad (\hat{s}_y\psi)^1=-\frac{1}{2}i\psi^2, \quad (\hat{s}_z\psi)^1=\frac{1}{2}\psi^1, \\
&(\hat{s}_x\psi)^2=\frac{1}{2}\psi^1, \quad (\hat{s}_y\psi)^2=\frac{1}{2}i\psi^1, \quad (\hat{s}_z\psi)^2=-\frac{1}{2}\psi^2.
\end{aligned}
\tag{57.4}
$$

为了过渡到任意自旋的一般情形，我们再考虑 $2s$ 个自旋为$\frac{1}{2}$的粒子所组成的一个系统，并把它的波函数写成 $2s$ 个旋量的乘积。该系统的自旋算符等于每个粒子的自旋算符之和，每个粒子的自旋算符只作用于该粒子的旋量上，作用的结果由(57.4)式给出。经过以上的考虑后，我们再回到任意对称旋量的情形，即回到自旋为 s 的一个粒子的波函数情形，就可得下列公式：

$$
\begin{aligned}
&(\hat{s}_x\psi)^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma}}=\frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma+1}}+\frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma-1}}, \\
&(\hat{s}_y\psi)^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma}}=-i\frac{s+\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma-1}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma+1}}+i\frac{s-\sigma}{2}\psi^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma+1}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma-1}}, \\
&(\hat{s}_z\psi)^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma}}=\sigma\psi^{\overbrace{11\cdots}^{s+\sigma}\overbrace{22\cdots}^{s-\sigma}}.
\end{aligned}
\tag{57.5}
$$

到目前为止，我们把基本粒子内禀角动量的波函数称为旋量．但从纯形式的观点看来，一个单粒子的自旋角动量、和忽略内部结构的任一系统作为一个整体所具有的总角动量，两者没有什么区别．因此很明显，空间旋转下旋量的变换性质对总角动量为 j 的一个粒子或粒子系统的波函数 ψ_{jm} 同样适用，与所考虑的是自旋还是轨道角动量无关．本征函数 ψ_{jm} 在坐标系转动下的变换规律与 $2j$ 秩对称旋量的分量变换规律之间，必然存在着一定的关系

建立这种关系时，应该明确地区别波函数依赖于角动量投影 m 的两个不同方面(当 j 值为给定时)．可以把波函数看作各种不同 m 值的几率振幅，也可以把它看作具有给定 m 值的本征函数．

以上两个方面我们已在 § 55 之初提过，在那里研究了与 $\hat{s}_z$ 算符的本征值 $s_z=\sigma_0$ 相对应的"本征函数" $\delta_{\sigma\sigma_0}$．两者的数学区别特别明显地表现在自旋为 $s=\dfrac{1}{2}$ 的粒子的例子中．这种情形下的自旋函数对变量 σ 而言是一个一秩逆变旋量，也就是应该用旋量记号写成 $\delta^{\sigma}{}_{\sigma_0}$．因而对 σ_0 而言它是一个协变旋量．

这种情况显然具有普遍性：仿效(57.2)式，本征函数 ψ_{jm} 可化成 $2j$ 秩协变对称旋量的有关分量①：

$$\psi_{jm}=\sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}}\,\psi_{\underbrace{11\cdots}_{j+m}\underbrace{22\cdots}_{j-m}} \tag{57.6}$$

角动量 j 为整数的本征函数就是球谐函数 Y_{jm}．特别是 $j=1$

---

① 这一结果也可用另一方式导出．如果把角动量为 j 的粒子态的波函数 ψ 对本征函数组 ψ_{jm} 展开：$\psi=\sum\limits_m a_m\psi_{jm}$，则系数 a_m 为不同 m 值的几率振幅．在这个意义下，它们对应于自旋波函数的"分量" $\psi(m)$，从而给出其变换规律．另一方面，ψ 在空间某点之值与所选的坐标系无关，亦即和 $\sum\limits_m a_m\psi_{jm}$ 是一个标量．与(57.3)式的标量相比，我们看到 a_m 应按 $(-1)^{j-m}\psi_{j,-m}$ 变换．

的重要情形，三个球谐函数 Y_{1m} 为

$$Y_{10}=i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}n_z,$$

$$Y_{1,\pm1}=\mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}=\mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(n_x\pm in_y),$$

这里 $\mathbf{n}$ 为径矢方向的单位矢量. 上式表明，以上三个函数就其变换性质讲来，和一个矢量 $\mathbf{a}$ 的下列三个分量相当：

$$\psi_{10}=ia_z,\quad \psi_{11}=-\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x+ia_y)\quad \psi_{1,-1}=\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x-ia_y) \tag{57.7}$$

将此式与(57.6)式比较，可知一个二秩对称旋量的各个分量可按下式表为某一矢量的分量

$$\psi_{12}=\frac{i}{\sqrt{2}}a_z,\quad \psi_{11}=-\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x+ia_y),\ \psi_{22}=\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x-ia_y), \tag{57.8}$$

或

$$\psi^{12}=-\frac{i}{\sqrt{2}}a_z,\quad \psi^{11}=\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x-ia_y),\ \psi^{22}=-\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x+ia_y). \tag{57.9}$$

反之，有

$$a_z=i\sqrt{2}\psi^{12},\ a_x=\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi^{22}-\psi^{11}),\ a_y=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^{11}+\psi^{22}). \tag{57.10}$$

很易验证，在这样的定义下我们有下列等式：

$$\psi_{\lambda\mu}\varphi^{\lambda\mu}=\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}. \tag{57.11}$$

其中的 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 为对应于对称旋量 $\psi^{\lambda\mu}$ 和 $\varphi^{\lambda\mu}$ 的矢量. 不难验证下列旋量对应于下列矢量①：

---

① 一个对称旋量的混合分量可以写成 ψ_μ^λ 形式，不必区分 $\psi^{\lambda}_{\cdot\mu}$ 和 $\psi_{\mu}^{\cdot\lambda}$.

$$\psi^{\lambda}_{\nu}\phi^{\mu\nu}+\psi^{\mu}_{\nu}\phi^{\lambda\nu}\ \text{和}\ \sqrt{2}\,\mathbf{a}\times\mathbf{b}. \tag{57.12}$$

(57.10)式可用泡利矩阵缩写成

$$\mathbf{a}=\frac{i}{\sqrt{2}}\sigma^{\lambda}{}_{\mu}\psi^{\mu}_{\lambda},\quad \psi^{\mu}_{\lambda}=\frac{-i}{\sqrt{2}}\mathbf{a}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{\mu}{}_{\lambda}, \tag{57.13}$$

式中 $\hat{\sigma}$ 的矩阵指标写成上指标与下指标的形式，与 ψ^{μ}_{λ} 的旋量指标位置相对应. 上式的来源容易通过一个特例来理解，即把二秩旋量 ψ^{μ}_{λ} 取作一秩旋量 ψ^{μ} 和复共轭旋量 $\psi^{\lambda *}$ 的乘积. 于是 $\frac{1}{2}\psi^{\lambda *}\cdot\sigma^{\lambda}{}_{\mu}\psi^{\mu}$ 就是(波函数为 ψ^{μ} 的粒子的)自旋平均值，它显然是一个矢量.

(57.8)或(57.9)式是下列普遍规则的一个特殊情形：一切 $2j$ 阶对称旋量，当 j 为整数时可以化成一个 j 秩对称张量，并且该张量在任意两个指标短缩后等于零；这种张量我们称为不可约张量.

这一结论也可以从下列事实看出. 我们通过简单的验算，不难证明这样的旋量和张量具有同样的独立分量数(等于 $2j+1$)[①]. 如果把所研究的旋量看作某些二秩旋量的乘积，并把所研究的张量看作某些矢量的乘积，则旋量与张量之间的分量关系式就可通过(57.8)到(57.10)式导出.

例　　题

1. 改写(57.4)式，把其中自旋 1/2 的算符用矢量 $\hat{\mathbf{S}}$ 的旋量分量表出.

解. 根据(57.9)式，可以建立矢量 $\hat{\mathbf{S}}$ 和旋量 $\hat{s}^{\lambda\mu}$ 间的关系. 定义(57.4)可改写成

$$\hat{s}^{\lambda\mu}\psi^{\nu}=\frac{i}{2\sqrt{2}}(\psi^{\lambda}g^{\mu\nu}+\psi^{\mu}g^{\lambda\nu}).$$

2. 求自旋算符作用于自旋为 1 的粒子矢量波函数上所得的公式.

---

① 从数学方面讲来，一个 j 秩不可约张量(j 为整数)的 $2j+1$ 个分量，$2j+1$ 个 Y_{jm} 球谐函数；以及 $2j$ 秩对称旋量的 $2j+1$ 个分量，都给出旋转群的同一个不可约表示.

解. 矢量函数 $\mathbf{\Psi}$ 的分量与旋量分量 $\psi^{\lambda\mu}$ 间的关系已由(57.9)式给出. 按(57.5)式得

$$\hat{s}_z\psi_+ = -\psi_+,\quad \hat{s}_z\psi_- = \psi_-,\quad \hat{s}_z\psi_z = 0,$$

(其中 $\psi_\pm = \psi_x \pm i\psi_y$)或

$$\hat{s}_z\psi_x = -i\psi_y,\quad \hat{s}_z\psi_y = i\psi_x,\quad \hat{s}_z\psi_z = 0.$$

其余的公式可把上式中的 x, y, z 诸指标循环置换后得到. 这些公式可合并成下列形式

$$\hat{s}_i\psi_k = -ie_{ikl}\psi_l.$$

复矢量 $\mathbf{\Psi}$ 可写成 $\mathbf{\Psi} = e^{i\alpha}(\mathbf{u}+i\mathbf{v})$ 形式, 其中的 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 为实矢量. 适当选择周相 α 可使它们相互正交. $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 所确定的平面具有这样的性质, 使得自旋沿该平面法线方向的投影值只能等于 ± 1.

§58. 有限转动算符

现在回到旋量的变换问题, 说明怎样用坐标轴的转角具体表出它的变换系数.

根据角动量算符(目前情形下是自旋算符)的定义, $1+i\delta\phi\boldsymbol{n}\cdot\hat{\mathbf{s}}$ 就是绕指定方向 $\mathbf{n}$(单位矢量)转动 $\delta\phi$ 角的算符. 把它应用到自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子波函数亦即一秩旋量时, 该算符中必须令 $\hat{\mathbf{s}}=\frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. 绕同一方向转动有限角 ϕ 的转动算符相应地由下式给出[参考(15.13)式]

$$\hat{U}_{\mathbf{n}} = \exp\left(\frac{1}{2}i\phi\mathbf{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}\right); \tag{58.1}$$

和泡利矩阵的任意函数一样(见§55 例题 1), 上式可化成泡利矩阵的线性式:

$$\hat{U}_{\mathbf{n}} = \cos\frac{1}{2}\phi + i\mathbf{n}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}\sin\frac{1}{2}\phi. \tag{58.2}$$

例如, 绕 z 轴转动时,

$$\hat{U}_z(\phi) = \cos\frac{1}{2}\phi + i\hat{\sigma}_z\sin\frac{1}{2}\phi$$

$$
=\begin{pmatrix} e^{i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi/2} \end{pmatrix}. \tag{58.3}
$$

这意味着旋量的两个分量在这样的转动下按下式变换：

$$
\psi^{1'}=\psi^1 e^{i\phi/2},\ \psi^{2'}=\psi^2 e^{-i\phi/2}.
$$

特别是，转动 2π 角，旋量的分量都变号；任意奇数秩的旋量因而也有这个性质（参考 § 55 末尾）.

同样，我们也能求出绕 x 轴或 y 轴转动 ϕ 角的变换矩阵：

$$
\left.\begin{aligned}
\hat{U}_x(\phi)&=\begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\phi & i\sin\frac{1}{2}\phi \\ i\sin\frac{1}{2}\phi & \cos\frac{1}{2}\phi \end{pmatrix},\\
\hat{U}_y(\phi)&=\begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\phi & \sin\frac{1}{2}\phi \\ -\sin\frac{1}{2}\phi & \cos\frac{1}{2}\phi \end{pmatrix}.
\end{aligned}\right\} \tag{58.4}
$$

我们可注意绕 y 轴转 π 角的特例，对此，有

$$
\psi^{1'}=\psi^2,\ \psi^{2'}=-\psi^1,
$$

即

$$
\psi^{1'}=\psi_1,\quad \psi^{2'}=\psi_2. \tag{58.5}
$$

现在不难写出坐标轴任意转动的变换矩阵，把它表为确定转动的欧勒角的函数.

一个由欧勒角 α, β, γ 定义的坐标轴的转动，可分三步完成 (1)先绕 z 轴转 α 角 ($0\leqslant\alpha\leqslant2\pi$,) (2)再绕新位置的 y 轴（图 20 中的 ON 线、称为节线）转 β 角（$0\leqslant\beta\leqslant\pi$），(3)最后绕 z' 轴（z 轴的最终位置）转 γ 角（$0\leqslant\gamma\leqslant2\pi$）①.

---

① xyz 和 $x'y'z'$ 系永远为右手坐标系，正角和转轴方向是右手螺旋关系.

此处的欧勒角（量子力学中常用）与第一卷《力学》§ 35 定义的不同之处，在于第二次转动现在不是绕 x 轴，而是绕 y 轴．α、β、γ 角和第一卷《力学》中采用的 ϕ、θ、ψ 角（ϕ，θ 不代表球极角）间的关系为 $\phi=\alpha+\frac{1}{2}\pi$，$\theta=\beta$，$\psi=\gamma-\frac{1}{2}\pi$.

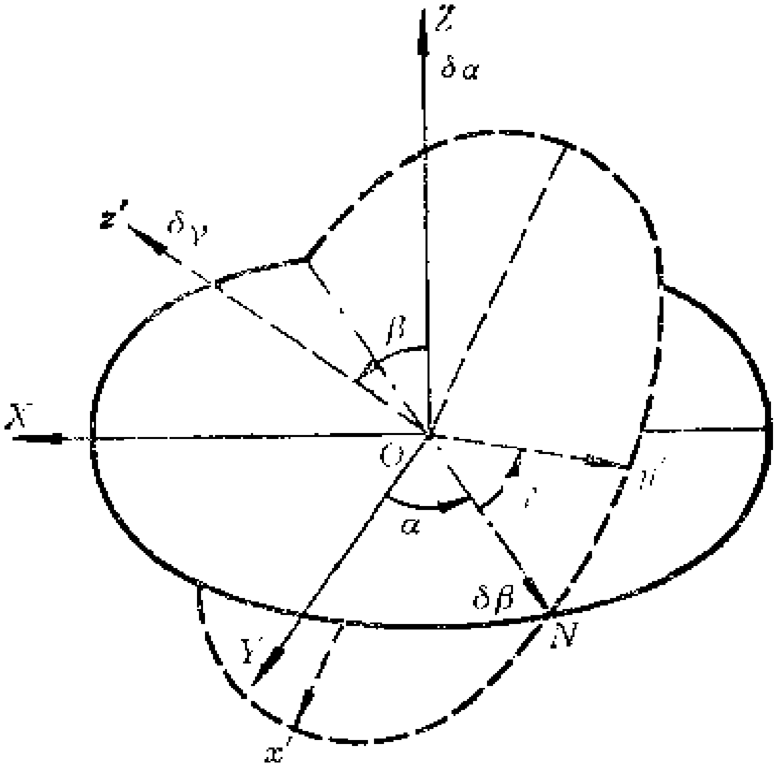


图 20

显然 α 和 β 角就是新 z' 轴相对于 x, y, z 三轴的球极角 ϕ 和 θ: $\alpha=\phi$, $\beta=\theta$.

与坐标轴的上述转动相应,整个变换矩阵等于(58.3)和(58.4)式的三个矩阵的乘积:

$$\hat{U}(\alpha,\beta,\gamma)=\hat{U}_z(\gamma)\hat{U}_y(\beta)\hat{U}_z(\alpha),$$

这些矩阵相乘后,我们最后得

$$\hat{U}(\alpha,\beta,\gamma)=\begin{pmatrix}\cos\frac{1}{2}\beta\cdot e^{i(\alpha+\gamma)/2}, & \sin\frac{\beta}{2}\cdot e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\\ -\sin\frac{1}{2}\beta\cdot e^{i(\alpha-\gamma)/2}, & \cos\frac{\beta}{2}\cdot e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\end{pmatrix}. \quad (58.6)$$

根据定义,高秩旋量可按一秩旋量的分量乘积进行变换. 但是在物理应用中,我们感兴趣的不是旋量本身的变换规律,而是波函数 ψ_{jm}.

令函数组 $\psi_{jm}(m=j, j-1, \cdots, -j)$ 描述角动量具有定值 j 的

一个态，用的是 xyz 坐标系，并令 $\psi_{jm'}$ 描述同一个态但用 $x'y'z'$ 轴；前者的 m 是 j_z 的值，后者的 m' 是 $j_{z'}$ 的值．这两组函数呈线性关系，我们把它写成下列形式：

$$\psi_{jm}=\sum_{m'}D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)\psi_{jm'}. \tag{58.7}$$

系数 $D^{(j)}_{m'm}$ 对 m' 和 m 而言组成一个 $2j+1$ 维矩阵，称为**有限转动矩阵** $\hat{D}^{(j)}$．它的矩阵元是 $x'y'z'$ 轴相对于 xyz 轴转动的欧勒角 α, β, γ 的函数．

有限转动矩阵可以通过函数 ψ_{jm} 的旋量表示构造出来．$j=\frac{1}{2}$ 时，两个函数 $\psi_{\frac{1}{2}m}$ $(m=\pm\frac{1}{2})$ 构成一秩协变旋量．按(56.13)，从 $x'y'z'$ 到xyz的变换是由(58.6)式的矩阵 $\hat{U}$ 实现，故$\hat{D}^{(\frac{1}{2})}=\hat{U}$．①其矩阵元可写成

$$D^{(1/2)}_{m'm}=e^{im'\gamma}d^{(1/2)}_{m'm}(\beta)e^{im\alpha},$$

其中 $d^{(\frac{1}{2})}_{m'm}$ 的值见下表：

$$d^{(\frac{1}{2})}_{m'm}=\begin{array}{c|cc} m'\ \backslash\ m & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \hline \frac{1}{2} & \cos\frac{1}{2}\beta & \sin\frac{1}{2}\beta \\ -\frac{1}{2} & -\sin\frac{1}{2}\beta & \cos\frac{1}{2}\beta \end{array} \tag{58.8}$$

对任意的 j 值，函数组 ψ_{jm} 与 $2j$ 秩对称协变旋量分量的关系见(57.6)式．$2j$ 秩旋量分量的变换矩阵就是 $2j$ 个 $\hat{D}^{(\frac{1}{2})}$ 矩阵的乘积，其中的每个矩阵作用在一个旋量指标上．把这个乘积乘出

① 注意(58.7)中的矩阵指标：它相当于用 ψ_{jm} 排成的行去乘矩阵 $\hat{D}^{(j)}$ 的列．(58.7)可写成 $\psi_{jm}=(\psi_j\hat{D}^{(j)})_m$，与(56.13)式一致．

来，并写回到 ψ_{jm}，得到下列变换矩阵：

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha,\beta,\gamma)=e^{im'\gamma}d_{m'm}^{(j)}(\beta)e^{im\alpha}, \tag{58.9}$$

函数 $d_{m'm}^{(j)}(\beta)$ 为①

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta)=\left[\frac{(j+m')!(j-m')!}{(j+m)!(j-m)!}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\cos\frac{1}{2}\beta\right)^{m'+m}$$
$$\times\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m}P_{j-m'}^{(m'-m,m'+m)}(\cos\beta), \tag{58.10}$$

其中

$$P_n^{(a,b)}(\cos\beta)=\frac{(-1)^n}{2^n n!}(1-\cos\beta)^{-a}(1+\cos\beta)^{-b}$$
$$\times\left(\frac{d}{d\cos\beta}\right)^n\left[(1-\cos\beta)^{a+n}(1+\cos\beta)^{b+n}\right] \tag{58.11}$$

称为**雅可俾多项式**②．我们注意到

$$P_n^{(a,b)}(-\cos\beta)=(-1)^n P_n^{(b,a)}(\cos\beta). \tag{58.12}$$

函数 $d_{m'm}^{(j)}$ 具有一系列对称性质，这可从(58.11)和(58.12)式导出，但直接从转动变换系数的定义出发去求，比较简单．

矩阵 $\hat{D}^{(j)}$ 是幺正的，它是转动变换矩阵，由于(α,β,γ)转动的逆变换是$(-\gamma,-\beta,-\alpha)$，对实矩阵 $d^{(j)}$就有下列关系：

$$d_{m'm}^{(j)}(-\beta)=d_{mm'}^{(j)}(\beta). \tag{58.13}$$

下列各式也都成立：

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta)=d_{-m,-m'}^{(j)}(\beta), \tag{58.14}$$

$$\left.\begin{aligned}&d_{m'm}^{(j)}(\pi)=(-1)^{j+m}\delta_{m',-m},\\&d_{m'm}^{(j)}(-\pi)=(-1)^{j-m}\delta_{m',-m},\\&d_{m'm}^{(j)}(0)=\delta_{m'm}.\end{aligned}\right\} \tag{58.15}$$

---

① 计算见 A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics Princeton, 1957. (58.9)的 $D_{m'm}^{j}$ 定义和 Edmonds 书上采用的不同之处，在于对换了 α 和 γ. 本书的定义在处理过程中显得更自然一些.

② 关于这种多项式和超几何级数的关系，见数学附录 § e 的(e. 11)式.

$j=\frac{1}{2}$时，由(58.8)式可知以上诸式显然成立；推广到任意的 j 时，根据变换矩阵的上述构造方法，可知以上诸式成立.

转动 $\pi-\beta$ 角，可用 π 角和 $-\beta$ 角两个相继转动来完成：

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi-\beta)=\sum_{m''}d^{(j)}_{m'm''}(\pi)d^{(j)}_{m''m}(-\beta)$$

$$=(-1)^{j-m'}d^{(j)}_{-m'm}(-\beta),$$

或利用(58.13)式可得

$$d^{(j)}_{m'm}(\pi-\beta)=(-1)^{j-m'}d^{(j)}_{m,-m'}(\beta). \quad (58.16)$$

绕同一轴转动两次，与转角的先后次序无关. 先转 $-\beta$ 角再转 π 角，将得同一结果. 把此结果与(58.16)式比较，得到

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta)=(-1)^{m'-m}d^{(j)}_{-m',-m}(\beta). \quad (58.17)$$

由(58.17)，(58.14)和(58.13)可得

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta)=(-1)^{m'-m}d^{(j)}_{mm'}(\beta)=(-1)^{m'-m}d^{(j)}_{m'm}(-\beta). \quad (58.18)$$

应用(58.13)，到(58.18)诸式，我们可以导出全矩阵元 $D^{(j)}_{m'm}$ 的各种对称性质. 特别是，对复共轭函数有

$$D^{(j)*}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)=D^{(j)}_{m'm}(-\alpha,\beta,-\gamma)$$

$$=(-1)^{m'-m}D^{(j)}_{-m',-m}(\alpha,\beta,\gamma). \quad (58.19)$$

从数学上讲，矩阵 $\hat{D}^{(j)}$ 给出了旋转群的 $2j+1$ 维不可约幺正表示(见后面§98). 因此有正交关系：

$$\int D^{(j_1)*}_{m'_1m_1}(\alpha,\beta,\gamma)D^{(j_2)}_{m'_2m_2}(\alpha,\beta,\gamma)\frac{d\omega}{8\pi^2}=\frac{1}{2j_1+1}\delta_{j_1j_2}\delta_{m_1m_2}\delta_{m'_1m'_2},$$

(58.20)

其中 $d\omega=\sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$.

函数组对下标 m 和 m' 的正交性为因子 $e^{i(m\alpha+m'\gamma)}$ 所保证；对指标 j 的正交性来自 $d^{(j)}_{m'm}$，对此，有

$$\int_0^\pi d^{(j_1)}_{m'm}(\beta)d^{(j_2)}_{m'm}(\beta)\cdot\frac{1}{2}\sin\beta d\beta=\frac{1}{2j_1+1}\delta_{j_1j_2}. \quad (58.21)$$

最后，为参考计，我们给出参量具有特殊值的几个 $d^{(j)}_{m'm}$ 函数的表式．对 $j=1$，我们有

$$
d^{(1)}_{m'm}(\beta)=\begin{array}{c|ccc}
 & m=1 & 0 & -1 \\
m'= & & & \\
1 & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) \\
0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \cos\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta \\
-1 & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1+\cos\beta)
\end{array}
\tag{58.22}
$$

对整数 $j=l$ 和 $m'=0$，由(58.10)和(58.11)式得

$$
d^{(l)}_{0m}(\beta)=(-1)^m d^{(l)}_{m0}(\beta)=(-1)^m\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\beta).
\tag{58.23}
$$

此式的推导容易从原定义(58.7)式看出．我们把 (58.7) 右边的 $\psi_{jm'}$ 的值指定给 z 轴，此轴上有(对 $j=l$)

$$
Y_{lm'}(n_{z'})=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m'0}.
\tag{58.24}
$$

式左的 ψ_{jm} 就是球谐函数 $Y_{lm}(\beta\ \alpha)$，其球极角 $\phi\equiv\alpha$，$\theta\equiv\beta$ 给出 z' 轴的方向．将(58.24)代入(58.7)式，得

$$
Y_{lm}(\beta,\alpha)=i^l\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}D^{(l)}_{0m}(\alpha,\beta,\gamma),
\tag{58.25}
$$

上式等同于(58.23)式．

最后，列出 m 或 m' 具有最大可能值时的函数表式：

$$
\begin{aligned}
d^{(j)}_{jm}(\beta)&=(-1)^{j-m}d^{(j)}_{mj}\\
&=\left[\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}\right]^{\frac{1}{2}}\cos^{j+m}\frac{1}{2}\beta\sin^{j-m}\frac{1}{2}\beta.
\end{aligned}
\tag{58.26}
$$

§59. 粒子的部分极化

适当地选择 z 轴的方向总能使所给旋量 $\psi^{\lambda}\left(自旋为\frac{1}{2}的粒子\right.$波函数$\left.\right)$的一个分量(例如 ψ^2) 等于零. 这是因为空间方向由两个参量(两个角度)所确定, 这就是说, 可供我们使用的参量数, 正好等于欲使一个分量为零 (复分量 ψ^2 的实部和虚部都等于零)的条件数.

从物理上讲来, 这表明自旋为$\frac{1}{2}$的粒子(为明确起见, 我们把它说成是电子)如果处于某一自旋波函数所描述的态中, 那就存在一个空间方向, 该粒子沿此方向的自旋投影具有 $\sigma=\frac{1}{2}$的定值. 处于这样的态中的电子可称为**完全极化的**.

但是也存在着另一种电子态, 称为**部分极化态**. 这种态是一个混合态(对自旋而言的混合态), 不能用波函数描述, 只能用密度矩阵加以描述(参考 §14).

电子的自旋密度矩阵或极化密度矩阵是一个二秩旋量 $\rho^{\lambda\mu}$, 满足以下归一化条件:

$$\rho^{\lambda}{}_{\lambda}=\rho^{1}{}_{1}+\rho^{2}{}_{2}=1, \tag{59.1}$$

并满足"厄密"条件:

$$(\rho^{\lambda}{}_{\mu})^{*}=\rho^{\mu}{}_{\lambda}. \tag{59.2}$$

在纯自旋态(即完全极化态) 情形下, $\rho^{\lambda}{}_{\mu}$ 可以化成波函数 ψ^{λ} 的分量乘积:

$$\rho^{\lambda}{}_{\mu}=\psi^{\lambda}(\psi^{\mu})^{*}. \tag{59.3}$$

密度矩阵的"对角"分量 $\rho^{1}{}_{1}$ 和 $\rho^{2}{}_{2}$ 确定了电子自旋的 z 分量值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的几率, 因此该分量的平均值为

$$\bar{s}_z = \frac{1}{2}(\rho^1{}_1 - \rho^2{}_2),$$

由(59.1)式得

$$\rho^1{}_1 = \frac{1}{2} + \bar{s}_z, \quad \rho^2{}_2 = \frac{1}{2} - \bar{s}_z. \tag{59.4}$$

在纯态情形下，$s_\pm = s_x \pm i s_y$ 的平均值由下式算出：

$$\bar{s}_+ = \psi^{\lambda *}\hat{s}_+\psi^\lambda$$

$$\bar{s}_- = \psi^{\lambda *}\hat{s}_-\psi^\lambda$$

按(55.6)和(55.7)式，算符 $\hat{s}_\pm$ 由下列矩阵给出：

$$\hat{s}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

我们得

$$\bar{s}_+ = \psi^{1*}\psi^2, \quad \bar{s}_- = \psi^{2*}\psi^1.$$

与此相应，在混合态中有

$$\rho^1{}_2 = \bar{s}_-, \quad \rho^2{}_1 = \bar{s}_+. \tag{59.5}$$

采用泡利矩阵，可把(59.4)，(59.5)合併成

$$\rho^\lambda{}_\mu = \frac{1}{2}(\delta^\lambda{}_\mu + 2\hat{\sigma}^\lambda{}_\mu \cdot \bar{\mathbf{s}}). \tag{59.6}$$

由此可见，电子极化密度矩阵的所有分量可以通过自旋矢量的分量平均值表出．换句话说，实矢量 $\bar{\mathbf{s}}$ 完全确定了自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子的极化性质．在完全极化的情形下，这个矢量的一个分量（适当选择 z 轴方向后）等于 $\frac{1}{2}$，另两个分量等于零．在非极化态的相反情形下，三个分量都等于零．在任意部分极化和任意坐标系的一般情形下，我们有不等式 $0 \leqslant \rho \leqslant 1$，其中的

$$\rho = 2(\bar{s}_x^2 + \bar{s}_y^2 + \bar{s}_z^2)^{1/2},$$

称为电子的**极化度**．

自旋值为 s 的粒子，密度矩阵是一个 $4s$ 秩旋量 $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\cdots}$，对前 $2s$ 个指标和后 $2s$ 个指标都是对称的，并满足下列条件：

$$\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\lambda\mu\cdots}=1, \tag{59.7}$$

$$(\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\cdots})^*=\rho^{\rho\sigma\cdots}{}_{\lambda\mu\cdots}. \tag{59.8}$$

计算这个密度矩阵的独立分量数时，我们注意到指标 $\lambda, \mu\cdots$ (或$\rho, \sigma, \cdots$) 的各组可能值中，实际上只可能有 $2s+1$ 组不同的值，再考虑到 $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\cdots}$ 诸分量间存在着(59.7)式的关系，因此不同分量数等于$(2s+1)^2-1=4s(s+1)$。这些分量虽然都是复量，但(59.8)式表明并不因此而增加部分极化粒子态的独立分量数，它仍等于①$4s(s+1)$。为比较起见，我们指出，粒子的完全极化态是由 $4s$个量确定的($2s+1$ 个波函数的复分量 $\psi^{\lambda\mu}$、加上一个归一化条件和一个对描述状态而言并不重要的公共相因子)。

旋量 $\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma}$ 和一切 $4s$ 秩旋量一样，等同于一组 $4s$, $4s-2$, $\cdots$, 0 秩不可约张量。在目前情形下，对每一个秩数讲来，只有一个不可约张量，这是由于旋量$\rho^{\lambda\mu\cdots}{}_{\rho\sigma\cdots}$的对称性，每次短缩时只能有一种短缩方法：从 $\lambda, \mu, \cdots$中(任)选一个指标并从 $\rho, \sigma, \cdots$中选一个指标相短缩。除此以外，标量(0 秩张量)一般不存在，它由于条件(59.7)而变为 1.

§60. 时间反演和克喇末定理

量子力学中对时间变号所具的对称性，反映为下列事实。如果 ψ 是该系统的某一定态波函数，则"时间反演"后的波函数(记作 ψ^T)可以描述同一能量的某一可能态。在 §18 末曾经指出，ψ^T等同于复共轭函数 ψ^*。这一简单结论，是对不考虑自旋的粒子波函数而言的。当有自旋时，尚须作进一步的修改。

---

① 给出了这些量等于同时给出了矢量 $\mathbf{s}$ 诸分量及其所有的 2, 3, $\cdots$, $2s$ 次乘幂和乘积的诸平均值，这些量不能化成较低次的乘幂(参考 §55 例题 3)。

我们把自旋为 s 的粒子波函数写成逆变旋量 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$（$2s$ 秩）形式，但当变成复共轭函数 $\psi^{\lambda\mu\cdots *}$ 后，这个函数却按协变旋量的分量变换．因此时间反演变换相当于把波函数 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$ 变成这样一组新的波函数，它的协变分量按下式确定：

$$\psi^{\mathrm{T}}_{\lambda\mu\cdots}=\psi^{\lambda\mu\cdots *}. \tag{60.1}$$

给定了一组指标值 $\lambda,\mu,\cdots$后，一个旋量的协变分量和逆变分量，相当于不同符号的角动量投影值．因此用函数 $\psi_{s\sigma}$ 表示时，时间反演相当于把 $\psi_{s\sigma}$ 变成 $\psi_{s,-\sigma}$，这正是我们预料的结果，因为时间变号时要改变角动量的方向．由(60.1)式给出的精确关系为

$$\psi^{\mathrm{T}}_{s,-\sigma}=\psi^{*}_{s\sigma}(-1)^{s-\sigma}. \tag{60.2}$$

可见，时间反演操作所需的 $\psi_{s\sigma}\to\psi^{*}_{s\sigma}$ 变换意味着下列变换[①]：

$$\psi_{s\sigma}\longrightarrow\psi_{s,-\sigma}(-1)^{s-\sigma}.$$

重复操作一次后，得

$$\psi_{s\sigma}\to\psi_{s,-\sigma}(-1)^{s-\sigma}\to\psi_{s\sigma}(-1)^{s-\sigma}(-1)^{s+\sigma}=\psi_{s\sigma}(-1)^{2s}. \tag{60.3}$$

可见只有当自旋为整数时，两次时间反演使波函数回到原值；如果自旋为半整数，则波函数变号．

现在来研究任一多粒子系统，设粒子间具有相互作用．考虑了相对论性的相互作用以后，一般地说，这个系统的轨道角动量和自旋角动量不再分别守恒．只有总角动量 **J** 是守恒量．如果没有外场存在，该系统的每个能级具有 $2J+1$ 重简并．加入外场后简并有所解除．产生的问题是能否把简并完全解除，使该系统只有非简并能级．这个问题与时间反演对称性密切相关．

在经典电动力学中，如果时间变号时电场不变号而磁场变号，则方程对于时间变号具有不变性．[②] 运动的这一基本性质，必须在

---

① 注意球谐函数的复共轭规则，按(28.9)式，它与(60.3)的一般规则是一致．

② 参考第二卷，《场论》§17．尚可参考后面§111 之末．

量子力学中得到保持. 因此, 不但在封闭系统中, 而且在任意外电场中(当磁场不存在时), 都应具有时间反演对称性.

系统波函数是一些 n 秩旋量 $\psi^{\lambda\mu\cdots}$, n 两倍于所有粒子自旋之和$\left(n=2\sum s_a\right)$; 这个和不一定等于该系统的总自旋 S.

如前所述, 我们可以肯定, 在任意电场中, 波函数及其时间反演函数必须对应于具有相同能量的态. 如果这个能级是非简并的, 这两个态必须相同, 即其波函数只能相差一个常因子[当然, 两者都必须用同型的(协变或逆变的)旋量表出].

令 $\psi^{\mathrm{T}}_{\lambda\mu\cdots}=C\psi_{\lambda\mu\cdots}$, 或用(60.1)式写作

$$\psi^{\lambda\mu\cdots *}=C\psi_{\lambda\mu\cdots}, \tag{60.4}$$

其中 C 是一常数. 上式两边都取复共轭, 得

$$\psi^{\lambda\mu\cdots}=C^*\psi^*_{\lambda\mu\cdots}.$$

把式左的指标下降, 同时把式右的指标上升. 这相当于上式两边乘以 $g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}\cdots$, 并对 λ, μ, …等指标求和; 同时在式右应用下列公式:

$$g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu}\cdots=(-1)^n g^{\lambda\alpha}g^{\mu\beta}\cdots.$$

结果得

$$\psi_{\lambda\mu\cdots}=C^*(-1)^n\psi^{\lambda\mu\cdots *}.$$

把(60.4)式的 $\psi^{\lambda\mu\cdots *}$ 代入上式, 我们得

$$\psi_{\lambda\mu\cdots}=(-1)^n CC^*\psi_{\lambda\mu\cdots}.$$

此式应该恒等地得到满足, 即必须有 $(-1)^n CC^*=1$. 但由于 $|C|^2$ 永远是正的, 显然, 只有 n 是偶数时(即和 $\sum s_a$ 为整数时)才有可能. n 为奇数时($\sum s_a$ 为半整数时)条件(60.4)不能满足.[①]

由此得出结论, 只有对粒子自旋之和为整数值的一个系统, 电

---

① 当和 $\sum s_a$ 是整数(或半整数)时, 系统总自旋 S 的所有可能值也都是整数(或半整数).

场才有可能完全解除简并．对于自旋之和为半整数的系统，在任意电场中所有的能级都必然是双重简并的①．两个复共轭旋量对应于具有同一能量的两个不同态②．

再作一点数学方面的注释．具有实常数C的(60.4)式，在数学上相当于旋量的诸分量能够对应于一组实量的条件，可以称作使旋量为"实"的条件③．奇数的n不能满足条件(60.4)，意味着没有一个实量能够对应于一个奇数秩的旋量．反之，对偶数的n，条件(60.4)可以满足，C可以是实数．特别是，一个实矢量可以对应于一个二秩对称旋量，只要$C=1$时(60.4)得到满足：

$$\psi^{\lambda\mu *}=\psi_{\lambda\mu}$$

[这不难从(57.8)和(57.9)看出]．$C=1$的(60.4)式实际上是任意偶数秩的对称旋量成为"实"量的条件．

① 如果该电场具有高度的对称性(立方对称性)，尚有可能存在四重简并(参考§99及其习题)．

② H. A. Kramers 1930.

③ 从字面上讲，把旋量称为实旋量的是没有意义的，因为它的复共轭旋量具有不同的变换规律．

第九章 粒子的全同性

§61. 同类粒子的不可分辨性原理

经典力学中，全同粒子(譬如说一组电子)尽管其物理性质全同，但并不失去它们的"个别性"。我们可以设想这些粒子已在某一时刻"编号"，随后跟踪它们在各自轨道上的运动；因而这些粒子可以在任一时刻加以鉴别。

量子力学中的情况则完全不同。我们早已多次指出，由于测不准原理，电子的轨道概念不再具有任何意义。如在某一时刻精确地知道了一个电子的位置，即使在无限接近的随后时刻，它的坐标不再具有定值。因此，在某一时刻把这些电子加以定位和编号，对以后时刻的鉴别工作毫无帮助；如果我们定位了其中一个电子，则在另一时刻的空间某点，我们无法说出这些电子中究竟哪一个电子到达了该点。

由此可见，在量子力学中，我们在原则上不可能对一组同类粒子进行个别追踪从而鉴别它们。我们可以这样说，量子力学中的全同粒子完全失去了它们的"个别性"。同类粒子在物理性质方面的全同性在这里具有十分深远的意义；它导致了同类粒子的完全不可分辨性。

这个所谓**同类粒子的不可分辨性**原理，在研究同类粒子所组成的量子力学系统时具有根本的意义。我们先考虑只含两个同类粒子的系统。由于粒子的全同性，这两个粒子相互对换后所得的态，必须在物理上与原态完全相同。这就是说，对换的结果，该系统的波函数只能改变一个不重要的周相因子。令 $\psi(\xi_1,\xi_2)$ 为该系统

的波函数，ξ_1 和 ξ_2 分别代表每个粒子的三个坐标和一个自旋投影量的集合．那末我们必须有

$$\psi(\xi_1,\xi_2)=e^{i\alpha}\psi(\xi_2,\xi_1),$$

其中的 α 是某一实常数．再把它对换一次，就回到原态，同时 ψ 函数被乘以 $e^{2i\alpha}$．因此得 $e^{2i\alpha}=1$，或 $e^{i\alpha}=\pm 1$．故

$$\psi(\xi_1,\xi_2)=\pm\psi(\xi_2,\xi_1).$$

由此得出结论，波函数只有两种可能性：或者是**对称**的(粒子对换后保持不变)，或者是**反对称**的(对换后变一符号)．十分明显，一个给定系统的所有各态的波函数必须具有相同的对称性；要不然，由不同对称性的态叠合而成的一个状态波函数，将会既不对称又不反对称．

这个结论，可以立刻推广到任意多个同类粒子所组成的系统中去．这是很明显的，由于粒子的全同性，如果其中的任意一对粒子具有如上所述的某一种性质，譬如说，具有对称的波函数，则对这类粒子中的任意其它一对粒子而言，也应具有同样的对称性．因此，当我们对换其中的任意一对粒子后，同类粒子的波函数或者保持不变(因此也可以说把其中的粒子进行任意置换后，该波函数保持不变)．或者每对换一次变一次符号．前一种情形称为**对称**的波函数，后一种情形称为**反对称**的波函数．

粒子的性质是由对称的还是由反对称的波函数来描写，这取决于该类粒子的本质．由反对称函数描述的粒子称为遵循**费密-狄喇克统计**的粒子(简称**费密子**)，由对称函数描述的粒子称为遵循**玻色-爱因斯坦统计**的粒子(简称**玻色子**)①．

---

① 这个术语，原先是对同类粒子所组成的完全气体所应遵循的那种统计法则而言的．其中的粒子具有反对称的或对称的波函数．我们这里所考虑的，实际上不仅是不同的统计规律问题，而且主要是不同的力学规律问题．费密统计是由费密于1926年针对电子提出的，它与量子力学的关系则由狄喇克所阐明(1926)．玻色统计是由玻色针对光量子提出的，并被爱因斯坦(1924)所推广．

根据相对论量子力学的规律，可证（见第四卷，§25）粒子所遵循的统计法则和其自旋具有单值关系：自旋为半整数的粒子都是费密子，自旋为整数的粒子都是玻色子.

复合粒子的统计，是由该粒子中所含的费密基本粒子的奇偶数确定的．因为对换两个全同的复合粒子相当于同时对换几对全同的基本粒子．玻色粒子的对换不改变波函数，费密粒子的对换改变波函数的符号．因此，含有奇数个费密基本粒子的复合粒子遵循费密统计，含有偶数个费密基本粒子的复合粒子遵循玻色统计．这个结论当然和上段所述的一般规则是一致的，因为一个复合粒子的自旋是整数还是半整数，决定于它的组成中自旋为半整数的粒子共有偶数个还是奇数个.

例如，原子量为奇数的（即中子和质子的总数为奇数的）原子核遵循费密统计，而原子量为偶数的原子核遵循玻色统计．对原子讲来，除了原子核外还有电子，它的统计显然由原子量和原子序之和的奇偶来确定.

我们来考虑一个由N个全同粒子所组成的系统．粒子间的相互作用可以略去不计．令 ψ_1，ψ_2，…为每个粒子可能单独具有的各种定态波函数．给出了各个粒子所占的各种状态数以后，该系统的整个状态就被确定．产生的问题是怎样用 ψ_1，ψ_2，…波函数构成整个系统的波函数 ψ.

令 $p_1, p_2, \cdots, p_N$ 为N个单个粒子所占态的各种编号数（其中有些编号数可能相同）．对于一个玻色子系统，波函数 $\psi(\xi_1, \xi_2, \cdots \xi_N)$ 是由下列乘积对不同下标 $p_1, p_2, \cdots$ 加以所有可能的置换后求和给出的：

$$\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\cdots\psi_{p_N}(\xi_N). \qquad (61.1)$$

这个求和式显然具有所需的对称性．例如，对两个处于不同态的粒子（$p_1 \neq p_2$）所组成的系统，有

$$\psi(\xi_1,\xi_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)+\psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)\right] \qquad (61.2)$$

引入 $1/\sqrt{2}$ 是为了归一化；所有的 ψ_1, ψ_2, …函数都是正交的，并且假定是归一化的.

一般情形下，对于粒子数 N 为任意值的一个系统，归一化波函数为

$$\psi=\left(\frac{N_1!N_2!\cdots}{N!}\right)^{\frac{1}{2}}\sum\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\cdots\psi_{p_N}(\xi_N), \qquad (61.3)$$

式中对不同下标 $p_1, p_2, \cdots p_N$ 的所有置换求和，N_i 为数值都等于 i 的下标个数（有 $\sum N_i=N$）. 上式的 $|\psi|^2$ 对 ξ_1, ξ_2, …ξ_N 积分时，除了每项的模量平方值以外所有的交叉项都等于零①；由于(61.3)式一起有 $N!/(N_1!N_2!N_3!\cdots)$ 项，从而得到(61.3)式中的归一化因子.

对于费密子系统，波函数 ψ 是乘积(61.1)的反对称组合. 对双粒子系统有

$$\psi(\xi_1,\xi_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)-\psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)\right]. \quad (61.4)$$

对 N 个粒子的一般情形，波函数可以写成一个行列式：

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \cdots & \psi_{p_1}(\xi_N)\\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \cdots & \psi_{p_2}(\xi_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \cdots & \psi_{p_N}(\xi_N)\end{vmatrix}. \qquad (61.5)$$

交换两个粒子相当于行列式中两列对换，使上式变号.

由(61.5)式可得下列重要结论. 如果在 $p_1, p_2, \cdots$ 中有两个数值相同，行列式中就有两行相同，这个行列式等于零. 只有当 p_1,

---

① 在§§63～65中，对 ξ 的积分暂时理解为包括对坐标的积分以及对 σ 的求和.

$p_2, \cdots$之值全部不同时，这个行列式才不等于零. 由此可见，由遵循费密统计的同类粒子所组成的系统中，不可能有两个(或更多个)粒子在同一时刻处于同一态. 这就是**泡利原理**(1925).

§62. 交换作用

不考虑粒子自旋的薛定谔方程以及由它求出的结果并不是毫无用处的. 因为粒子之间的电作用与粒子的自旋无关①. 从数学上讲来，这就是说具有电作用的多粒子系统(没有磁场)的哈密顿量不含自旋算符，把它作用在波函数上不影响自旋变量. 由于这一点，波函数的每一个分量，实际上都能满足这个薛定谔方程；换句话说，这个多粒子系统的波函数可以写成下列乘积形式：

$$\psi(\xi_1\xi_2\cdots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \cdots)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots)$$

其中的ϕ函数只依赖于粒子的坐标，而χ函数只依赖于粒子的自旋. 我们把前者称为**坐标波函数**或**轨道波函数**，把后者称为**自旋波函数**. 薛定谔方程实质上只确定坐标函数ϕ，留下一个未定的χ函数. 在某些场合，当我们不需要考虑粒子自旋的时候，我们就可以应用薛定谔方程并把波函数看作仅是坐标的函数，正象我们迄今为止所做的那样.

但应指出，尽管粒子间的电作用与自旋无关，该系统的能量却与总自旋存在着一定的特殊关系，这种关系最终讲来是由同类粒子的不可分辨性原理产生的.

我们来考虑一个只含两个全同粒子的系统. 求解薛定谔方程可得一系列能级，每一能级有一个确定的坐标波函数$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$与之对应，这些波函数必须是对称的或反对称的. 因为，粒子的全同性使得该系统的哈密顿量(从而还有它的薛定谔方程)对粒子的对

① 这只在非相对论近似中才是正确的. 考虑了相对论效应后，带电粒子间的作用与自旋有关.

换保持不变. 如果能级都是无简并的，则坐标 $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 对换后 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 函数只能改变一个常因子；再把它对换一次，我们就可以证明这个常因子只能等于①±1.

先设粒子的自旋等于零. 这样的粒子根本不存在自旋因子，因而波函数化为一个坐标函数 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$，这个函数必须是对称的（由于自旋为零的粒子服从玻色统计）. 这样一来，由薛定谔方程解得的能级实际上不能全部存在，亦即其中对应于反对称函数 φ 的能级对这个系统是不存在的.

两个全同粒子的对换，相当于坐标系（以这两个粒子的联线中点为原点）的反演变换. 另一方面，反演的结果是 φ 函数多出一个 $(-1)^l$ 因子，l 为这两个粒子相对运动的轨道角动量（见§30）. 这一考虑和上段所得的结论比较，我们可以肯定，两个自旋为零的同类粒子所组成的系统只能具有偶数值的轨道角动量.

其次，假定该系统是由自旋为 $\frac{1}{2}$ 的两个粒子（譬如说电子）组成的. 那末，该系统的完整波函数[即 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 函数和自旋函数 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ 的乘积]对这两个粒子的对换必须反对称. 如果坐标函数是对称的，自旋函数就必须反对称，或则反之. 我们把自旋函数写成旋量形式，它是一个两秩旋量 $\chi^{\lambda\mu}$，其中的每个指标对应于一个粒子的自旋. 对称旋量 $(\chi^{\lambda\mu}=\chi^{\mu\lambda})$ 对应于这两个粒子自旋的对称函数，反对称旋量 $(\chi^{\lambda\mu}=-\chi^{\mu\lambda})$ 对应于反对称函数. 但是我们知道，一个二秩对称旋量描述总自旋为 1 的系统，反对称旋量则可化成一个标量，它所对应的总自旋等于零.

由此可得下列结论. 与薛定谔方程的对称解 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 相对应的能级，只有该系统的总自旋等于零的时候，亦即这两个电子的自

---

① 有简并时，我们可以把属于同一能级的那些简并波函数适当地线性组合起来，使得这个条件仍被满足.

旋彼此“反平行”使得总自旋等于零的时候，才能存在．另一方面，反对称函数 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 所对应的那些能级，要求总自旋值等于 1，也就是这两个电子的自旋必须彼此“平行”．

换句话说，多电子系统的那些能量允许值依赖于该系统的总自旋．由于这个原因，我们可以把这种依赖关系说成是粒子间的一种特殊作用的结果．这种作用称为“交换作用”．它是一种纯粹的量子效应，过渡到经典力学极限情形时就（和自旋一样地）全部消失．

下列情况是我们所讨论的双电子系统所特有的．每一个能级对应于一个确定的自旋值：0 或 1．以后将会看到（§ 63），自旋值与能级之间的这种单值对应关系，在任意数目的多电子系统中仍然成立．但是，自旋大于 $\frac{1}{2}$ 的粒子所组成的系统并不具备这样的性质．

我们来考虑一个双粒子系统，每个粒子的自旋为 s．这个系统的自旋波函数是一个 $4s$ 秩旋量：

$$\chi^{\overbrace{\lambda\mu\cdots}^{2s}\overbrace{\rho\sigma\cdots}^{2s}},$$

其中的一半（$2s$ 个）指标对应于一个粒子的自旋，另一半指标对应于另一个粒子的自旋．这个旋量对每一组指标而言是分别对称的．两个粒子的对换，相当于把第一组的所有指标 $\lambda, \mu, \cdots$ 和第二组的所有指标 $\rho, \sigma, \cdots$ 相对换．为了求得总自旋为 S 的自旋函数，上述旋量必须短缩掉 $2s-S$ 对指标（每对指标中含有 $\lambda, \mu, \cdots$ 中的一个指标和 $\rho, \sigma, \cdots$ 中的一个指标），并且对其余的指标对称化，结果得到一个 $2S$ 秩对称旋量．我们知道，旋量对一对指标的短缩，意味着对这些指标进行反对称组合．因此当粒子对换以后，自旋波函数将乘以 $(-1)^{2s-S}$．

另一方面，当粒子对换以后，双粒子系统的完整波函数必须乘以$(-1)^{2s}$(即s为整数时乘以$+1$，s为半整数时乘以-1)．根据这一点，坐标波函数的对换对称性由$(-1)^S$因子所给出，它只和S有关．由此得出结论，由两个全同粒子所组成的一个系统的坐标波函数，当总自旋为偶数时是对称的，奇数时是反对称的．

回忆前述粒子对换和坐标系反演间的关系，我们还可以肯定，当系统的自旋S为偶(奇)数时，该系统只能具有偶(奇)轨道角动量．

在这里还可以看出，该系统的能量允许值和总自旋之间也存在着一定的关系，但是这种关系不一定是单值的．对应于对称(反对称)坐标波函数的各种能级中，S可以等于任一偶(奇)数值．

现在来计算一下，该系统中具有偶数或奇数S值的不同状态各有多少个．S可取$2s+1$个不同值：$2s, 2s-1, \cdots, 0$．任一给定的S，又有$2S+1$个自旋z分量值不同的态[因此一起有$(2s+1)^2$个不同态]．设s为整数，则在$2s+1$个不同的S值中，有$s+1$个是偶数，有s个是奇数．具有偶数S值的总态数共计为

$$\sum_{S=0,2,\cdots,2s}(2S+1)=(2s+1)(s+1);$$

剩下的$s(2s+1)$个态具有奇数的S值．同理，当s为半整数时，我们发现共有$s(2s+1)$个态具有偶数的S值，$(s+1)(2s+1)$个态具有奇数的S值．

例　　题

1．把电子间的作用看作微扰，求双电子系统的能级的交换分裂．

解．设粒子分别(不考虑它们间的相互作用)处于轨道波函数为$\varphi_1(\mathbf{r})$和$\varphi_2(\mathbf{r})$的态中．它们的对称乘积和反对称乘积，分别对应于系统总自旋$S=0$和$S=1$的情形：

$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\pm\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

粒子相互作用算符 $U(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$ 在这两种态中的平均值分别等于 $A\pm J$ 其中的

$$A=\iint U|\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2|\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2dV_1dV_2,$$

$$J=\iint U\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1^*(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_2^*(\mathbf{r}_1)dV_1dV_2,$$

(J 称为**交换积分**). 由此可见, 除了不具备交换性质的附加常数 A 以外, 能级位移分别为 $\Delta E_0=J$, $\Delta E_1=-J$(下标表示 S 的值). 这些数值可以看作下列自旋**交换算符**[①]的本征值:

$$\hat{V}_s=-\frac{1}{2}J(1+4\hat{\mathbf{s}}_1\cdot\hat{\mathbf{s}}_2) \tag{1}$$

($\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2$ 的本征值见 §55 题 2).

例如, 如果这两个电子属于不同的原子, 则原子间距 R 增大时交换积分指数式地衰减. 由 J 的被积函数的结构显然可以看出, 这个积分式取决于 $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$ 和 $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ 波函数的"重叠程度"; 根据分立谱状态波函数的渐近式[见(21.6)式], 可得

$$J\sim e^{-(\kappa_1+\kappa_2)R},\quad \kappa_1=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E_1|},\quad \kappa_2=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m|E_2|}.$$

E_1 和 E_2 分别为这两个原子中的电子能级.

2. 与上题同, 但系统为三个电子.

解. 根据题 1 中的(1)式, 三电子系统的"成对作用"交换算符可写成下列形式:

$$\hat{V}_s=-\Sigma J_{ab}\left(\frac{1}{2}+2\hat{\mathbf{s}}_a\cdot\hat{\mathbf{s}}_b\right). \tag{1}$$

式中按粒子对 12, 13, 23 求和. $\hat{\mathbf{s}}_a\cdot\hat{\mathbf{s}}_b$ 算符对自旋值 σ_a, σ_b 不同的态而言的矩阵元可用(55.6)式确定, 并等于

$$\left\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2}\middle|\mathbf{s}_a\cdot\mathbf{s}_b\middle|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{4},$$

$$\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\middle|\mathbf{s}_a\cdot\mathbf{s}_b\middle|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{1}{4},$$

$$\left\langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\middle|\mathbf{s}_a\cdot\mathbf{s}_b\middle|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{2}.$$

---

① 狄喇克最先使用这个算符.

先求总自旋投影 $M_S=\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3$ 具有最大允许值即 $M_S=\frac{3}{2}$ 时的能量，也就是总自旋 $S=\frac{3}{2}$ 时的能量，由算符(1)的对角矩阵元算出：

$$\Delta E_{3/2}=-(J_{12}+J_{13}+J_{23}).$$

其次，来计算 $M_S=\frac{1}{2}$ 的态. 这个 M_S 值可以用三种不同方式实现，即 $\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3$ 中的一个可以分别等于 $-\frac{1}{2}$ $\left(其余两个为\frac{1}{2}\right)$. 因此，对这些态讲来，我们得到一个三次久期方程. 如果注意到这个方程的一个根应该等于我们已经求出的 $S=\frac{3}{2}$ 态的能量，则方程式的求解可以大大简化，这个久期方程可以被 $\Delta E-\Delta E_{3/2}$ 所除尽；根据这一点，我们可以不必算出三次方程式中的常数项①.

从久期方程式算得

$$(\Delta E)^3+(J_{12}+J_{13}+J_{23})(\Delta E)^2$$
$$+[J_{12}J_{13}+J_{12}J_{23}+J_{13}J_{23}-(J_{12}^2+J_{13}^2+J_{23}^2)]\Delta E+\cdots=0,$$

此式除以 $\Delta E+J_{12}+J_{13}+J_{23}$ 后，即可求得 $S=\frac{1}{2}$ 态的两个能级：

$$\Delta E_{\frac{1}{2}}=\pm[(J_{12}^2+J_{13}^2+J_{23}^2)-J_{12}J_{13}-J_{12}J_{23}-J_{13}J_{23}]^{\frac{1}{2}}.$$

因此一起有三个能级，与§63题1中算得的能级数一致.

3. Be^8 核在什么状态下可以衰变成为两个 α 粒子？

解. 由于 α 粒子不存在自旋，两个 α 粒子所组成的系统只能具有偶轨道角动量(即该系统的总角动量)，它的状态为偶态. 因此 Be^8 核之态只有等于总角动量为偶数的偶态时，上述衰变才有可能实现.

§63. 置换对称性

根据只含两个粒子的系统的考虑，我们已经证明定态的坐标波函数 $\varphi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ 必须是对称的或反对称的. 在一般情形下，系统由任意多个全同粒子所组成，薛定谔方程之解(坐标波函数)对任

① 对粒子数较多的系统进行类似的计算时，这一方法特别有用.

意两个粒子的对换而言不一定对称或反对称，不象完整波函数（它包含了自旋因子）那样必须具有对称或反对称性．这是因为，只对换这两个粒子的坐标，并不等于这两个粒子的物理对换．粒子的物理全同性，在这里只能导出哈密顿量对粒子对换的不变性，因此如有某一函数为薛定谔方程之解，则该函数中的各种变量进行任意置换后，所得的各种函数也都是该方程之解．

我们先对一般的对换问题作几点说明．在N个粒子所组成的系统中，一共有$N!$种不同的置换方式．假想所有的粒子都编上了号码，每一种置换，就可以用1, 2, … 等号码的一个固定序列表示出来．从号码的自然序列1, 2, …出发，通过粒子对的连续对换可以得到各种序列．按照对换的总次数是偶数次还是奇数次，我们把对换完毕后所得的置换分别称为**偶置换**或**奇置换**．令$\hat{P}$为N个粒子的置换算符，并引进δ_P，当$\hat{P}$为偶置换时δ_P等于1，$\hat{P}$为奇置换时$\delta_P=-1$．如果函数φ对所有粒子全都对称，我们有

$$\hat{P}\varphi=\varphi,$$

如果φ对所有粒子全反对称，则有

$$\hat{P}\varphi=\delta_P\varphi.$$

从任一函数$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$出发，通过**对称化**运算可以给出一个对称函数，这个函数可写成

$$\varphi_{\text{sym}}=\text{常数}\times\sum_P\hat{P}\varphi, \tag{63.1}$$

式中对所有可能的置换求和．通过**交替**运算还可以给出一个反对称函数，这个函数可写成

$$\varphi_{\text{ant}}=\text{常数}\times\sum_P\delta_P\hat{P}\varphi. \tag{63.2}$$

现在回过来研究全同粒子系统的波函数φ所具有的置换性

质①．该系统的哈密顿量对所有的粒子对称，这一事实的数学含义是，$\hat{H}$ 和所有的置换算符 $\hat{P}$ 都对易．但是这些置换算符并不是彼此对易的，因而它们不能同时对角化．这就表明，我们挑选不出这样的一组波函数 φ 来，使得每一个函数 φ 对所有的对换保持对称或反对称②：

我们来求函数 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$（或一组这样的函数）对 N 个变量的置换而言所能具有的各种对称类型．这种对称类型必须是"不能增添"的，这就是说，对这些函数进行任意的对称化运算或交替运算后，或者变成原来那组函数的线性组合，或者变成恒等于零．

我们已知有两种运算，它们所给出的函数具有最大可能的对称性：这就是对所有变量的对称化运算，以及对所有变量的交替运算．这样的运算可作如下的推广．

我们把 N 个变量 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$（或者换一个说法也是一样，把 N 个下标 $1, 2, \cdots, N$）分成几组，各组分别含有 $N_1, N_2, \cdots$ 个元素（即变量）；$N_1+N_2+\cdots=N$．这一分割可以用一个图形（称为杨氏图）表示．$N_1, N_2, \cdots$ 等数分别等于图中各行所含的格数（例如图 21 中，分别表示 $N=22$ 的 $6+4+4+3+3+1+1$ 分割和 $7+5+$

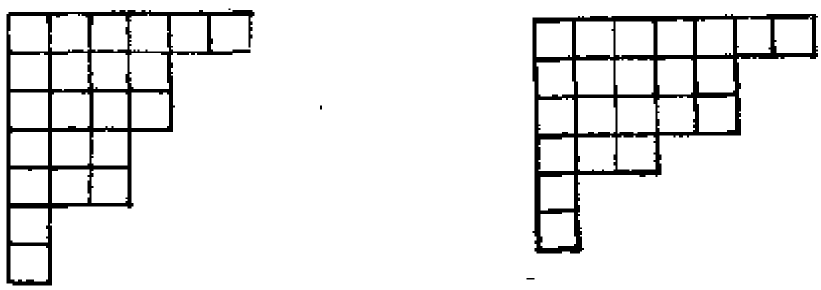


图 21

① 从数学观点看来，这个问题相当于寻求 N 个元素的置换群所能具有的各种不可约表示．置换群（或称为对称群）的数学理论的详细叙述，可参考下列各书：H. 韦耳（Weyl），The Theory of Groups and Quantum Mechanics, Methuen, London 1931；M. Hamermesh, Group Theory and its Application to Physical Problems, Pergamon, London, 1962；I. G. Kaplan, Symmetry of Many-Electron Systems, Academic Press, New York, 1974.

② 只含两个粒子的系统除外，因为它只有一个交换算符，可以和 $\hat{H}$ 同时对角化．

$5+3+1+1$ 分割)；把 1, 2, 3, …等数分别填入每格中(每格中填进一个数)．如果我们按格子数的递减次序自上而下把各行排好(如图 21 所示)，这个图中不但有好几行而且还有好几列．

现在把任一函数 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$ 分别对每行中所填的那些变量对称化．经过这样的对称化以后，我们只能对不在同一行中的变量进行交替运算；对同一行中的一对变量进行交替运算后显然恒等于零．

在每一行中挑出一个变量，我们可以假定这些变量都在每行的第一格中，这样假定并不失其普遍性(对称化后，每行中的变量次序是无所谓的)；现在对这些变量施行交替运算．随后把第一列删去，留下的"削减"图中，再在每一行中挑出一个变量，然后对这些变量进行交替运算；这些变量又可以看作处于"削减图"的第一列．把这样的手续继续下去，我们最后得到一个函数，这个函数起先是对每行中的变量对称化的，随后又对每列中的变量进行了交替运算．经过交替运算后，一般讲来，这个函数对每行中的变量就不再对称．它只对第一行中留下的未经交替运算的那一部分变量保持着对称性，这部分变量处于第一行末端比别行突出的那些方格中．

把 N 个变量用各种方式分配到一个杨氏图的各行中去以后(每行各格中的分配方式是无所谓的)，我们就可以得到一组函数．当 N 个变量以任意方式置换时[①]，这组函数就变成它们的线性组合．但应强调指出，这些函数并不都是线性独立的；独立函数的个数往往小于 N 个变量分配于该图各行中所能具有的各种分配方

---

① 也可以按相反次序施行对称化运算和交替运算：先对每列的变量进行交替运算，再对每行的变量进行对称化运算．但这实际上不会得到新结果，用这两种方法求得的两套函数，只差一个线性变换．

式的总数．我们不打算详述这一点①．

由此可见，一个杨氏图确定了一组具有一定的置换对称类型的函数．(对一个给定的N值)画出所有可能的杨氏图，可以得到所有可能的对称类型．这相当于把N分割成几项之和且每项之值小于或等于N时，一共有多少种不同的分割方式；例如$N=4$时，可能的分割方式有$4, 3+1, 2+2, 2+1+1, 1+1+1+1$．

系统的每一个能级和一个杨氏图相对应，该图确定了薛定谔方程的某组解答所具有的置换对称性；一般讲来，每一个能级有若干个不同函数与之相对应，这些函数在变量的置换下彼此线性变换．这种"置换简并"的存在，是由于每个$\hat{P}$算符和哈密顿量对易，但彼此不对易(见§10中段)．但是必须强调指出，这一点并不表示该能级不再具有其它的物理简并．所有这些不同的坐标波函数，乘上自旋函数以后，组合成为一个完整波函数，就可满足对称或反对称条件(由粒子的自旋决定)．

在各种类型的置换对称性(对给定的N而言)中，总有两种类型的对称性只能分别对应于一个函数．一种对应于一个所有变量的对称函数，另一种则对应于一个反对称函数；在前一种情形下，杨氏图只有一行(此行有N格)，第二种情形下杨氏图只有一列．

现在来考虑自旋波函数$\chi(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N)$．它们对粒子置换所具有的对称类型同样由杨氏图给出，图中的变量现在是粒子自旋的z分量．产生的问题是，自旋波函数的杨氏图应该具有怎样的形状，才能与坐标函数的一个给定杨氏图相配合．先设粒子的自旋具有整数值，则完整波函数ψ必须对所有的粒子对称．由于这一点，自旋函数和坐标函数的对称性必须由同一杨氏图给出，从而

---

① 彼此进行线性变换的一组独立函数构成置换群的一个不可约表示的基组，独立函数的个数就是该表示的维数．对自旋$\frac{1}{2}$的粒子，这个数的推导见后面例题1．

完整波函数 ψ 可以表成这两种函数的特定的双线性组合；在这里我们不打算详述这样的线性组合问题.

其次，设粒子的自旋为半整数值. 则完整波函数必须对所有的粒子反对称. 根据这一点可以证明，坐标函数的杨氏图和自旋函数的杨氏图必须具有对偶关系，亦即两者可以通过行列对调而相互得到(例如图 21 中的两个杨氏图).

让我们对自旋为 $\frac{1}{2}$ 的重要情形进行较详细的考虑（譬如对电子）. 每一个自旋变量 $\sigma_1, \sigma_2, \cdots$ 现在只取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个值. 由于一个函数对取值相同的两个任意变量反对称化后等于零，故函数 χ 只能对一对变量施行交替运算；如果对三个变量施行交替运算, 其中必有两个变量取值相同, 故其结果等于零.

由此可知, 对一个多电子系统讲来, 自旋函数的杨氏图中每一列只能有一格或两格(亦即此图只能有一行或两行)；对坐标函数的杨氏图而言, 只能有一列或两列. 含有 N 个电子的系统中, 置换对称性的类型数就等于把 N 分割成为一项或两项之和的可能分割方式数. 当 N 为偶数时，这个数值等于 $\frac{1}{2}N+1\left(\text{第二项分别为}0、1, \cdots, \frac{1}{2}N\right)$, 当 N 为奇数时它等于 $\frac{1}{2}(N+1)\left(\text{第二项分别为}0、1、\cdots, \frac{1}{2}(N-1)\right)$. 例如 $N=4$ 时，所有的杨氏图(坐标的和自旋的)如图 22 所示.

很易证明，每一种对称类型(即每一杨氏图)对应于多电子系统的一个确定的总自旋 S. 我们把自旋函数考虑成为旋量形式，即把它看做是一个 N 秩旋量 $\chi^{\lambda\mu\cdots}$，这个旋量中的各个指标(每一个指标对应于一个单粒子的自旋）就是排列在杨氏图中的那些变

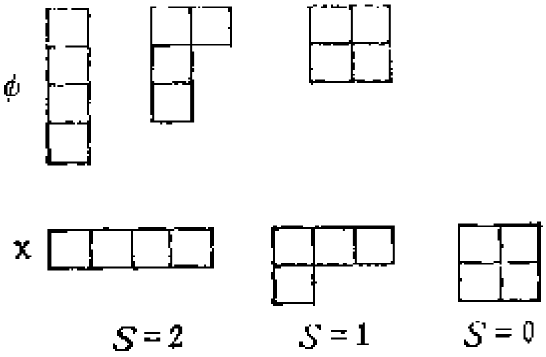


图 22

量. 我们来研究一个杨氏图，其第一行有 N_1 格，第二行有 N_2 格 ($N_1+N_2=N$, 及 $N_1\geqslant N_2$). 前面的 N_2 列中，每列只有两格. 这个旋量必须对每一列中的一对指标反对称. 但是对第一行中后面剩下的 $n=N_1-N_2$ 格而言，还必须对这些格子中的变量对称化. 我们知道，这样的一个 N 秩旋量可以化成一个 n 秩对称旋量，与总自旋 $S=\frac{1}{2}n$ 相对应. 至于坐标函数的杨氏图，我们可以这样说，如果该图中只含一个格子的行数共有 n 行，这个图就对应于总自旋 $S=\frac{1}{2}n$. 当 N 为偶数时，总自旋可取 0 到 $\frac{1}{2}N$ 的各种整数值，N 为奇数时，可取 $\frac{1}{2}$ 到 $\frac{1}{2}N$ 的各种半整数值，这正是应有的结果.

需要强调的是，杨氏图与总自旋之间的这种一一对应关系，只对自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子所组成的系统成立；这一点，已在上节的双粒子系统中看到. 对自旋为 s 的 N 个粒子所组成的系统，自旋波函数由 N 个 $2s$ 秩对称旋量的乘积所组成，是一个 $2Ns$ 秩的旋量. 如果这个旋量按 N 格的一个特定杨氏图进行对称化，一般讲来，可从这个对称旋量的独立分量中构造出几套线性组合，每套对应于系统的一个不同总自旋 S.

自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子的自旋函数的杨氏图每列不能超过两格，同理，自

旋为任意值 s 的粒子，每列不能超过 $2s+1$ 格.

如果系统中的粒子数 N 为 $2s+1$ 的整倍数，各种可能的杨氏图中含有一个每列为 $2s+1$ 格的矩形图. 它对应于总自旋的一个定值，即 $S=0$. 由此可以得出结论，如果两个（自旋）杨氏图能够拼成一个高为 $2s+1$ 的矩形，则两者的 S 值相同①. 这是角动量相加法则的一个简单推论，该法则便是两个角动量只有绝对值相同时才有可能相加后得零.

作为本节的结束，让我们回到早在 § 20 末尾附注中提及的问题，对一个全同粒子系统讲来，我们不能断言最低能量的定态波函数一定无节点. 现在我们可以详述并解释其原由.

如果波函数（指坐标函数）无节点，它必须对所有粒子对称；要是它对粒子 1, 2 的对换为反对称，在 $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ 处将等于零. 可是，如果该系统含有 3 个或 3 个以上的电子，就不可能有全对称的坐标波函数（坐标函数的杨氏图每行不能超过两格）. 由此可见，尽管对应于最低本征值的薛定谔方程之解是无节点的（根据变分法定理），这个解在物理上可能不允许；因而薛定谔方程的最小本征值不再对应于系统的基态，而基态波函数一般讲来将是有节点的. 对于自旋为半整数 s 的粒子，这种情况出现于粒子数超过 $2s+1$ 的系统中，对玻色子系统，全对称坐标波函数总是可以存在的.

例　　题

1. 一个系统由 N 个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子所组成，求具有不同总自旋值 S 的能级总数.

解. 给定了该系统的一个总自旋投影值 $M_S=\Sigma\sigma$ 以后，可以有 $f(M_S)$

---

① 例如下列两图（对于 $s=1$）中，



实线图和虚线图是两个互补杨氏图.

种不同方式给出以上的 M_S 值:

$$f(M_S)=N!\Big/\left(\frac{1}{2}N+M_S\right)!\left(\frac{1}{2}N-M_S\right)!,$$

$f(M_S)$ 等于 N 个事物中一次取出 $\frac{1}{2}N+M_S$ 个事物的组合数，因为我们可令 $\frac{1}{2}N+M_S$ 个粒子的 $\sigma=\frac{1}{2}$，其余粒子的 $\sigma=-\frac{1}{2}$. 每一能级具有一个给定的 S 值，其中共有 $2S+1$ 个不同的态，这些态的自旋投影值分别为 $M_S=S$, $S-1$, …, $-S$. 因此容易证明：具有给定 S 值的不同能级数为

$$n(S)=f(S)-f(S+1)=N!(2S+1)\Big/\left(\frac{1}{2}N+S+1\right)!\left(\frac{1}{2}N-S\right)!.$$

不同能级的总数为(当 N 为偶数时)

$$n=\sum_S n(S)=f(0)=N!\Big/\left[\left(\frac{1}{2}N\right)!\right]^2.$$

当 N 为奇数时，则有

$$n=f\left(\frac{1}{2}\right)=N!\Big/\left(\frac{1}{2}N+\frac{1}{2}\right)!\left(\frac{1}{2}N-\frac{1}{2}\right)!.$$

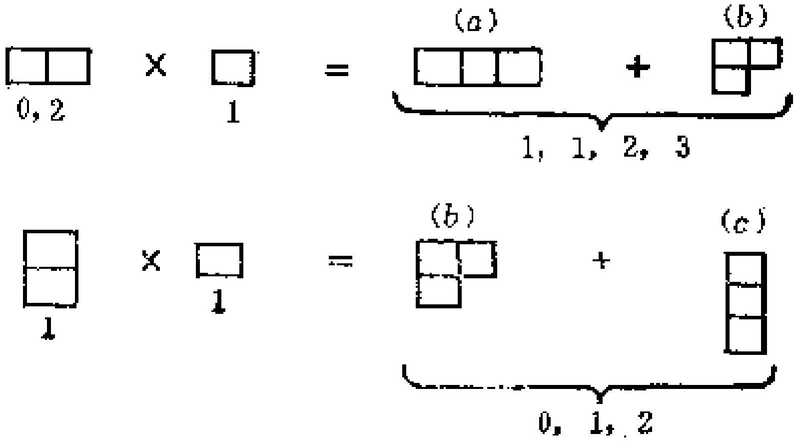
2. 系统由自旋为 1 的粒子所组成，求各种对称类型的自旋函数所具有的总自旋值 S，设该系统的粒子数为 2, 3, 4.

解. 对双粒子系统，这个对应关系由下列事实所确立：粒子对换后，自旋波函数应乘以 $(-1)^{2s-S}$(见 § 62 末). 对于 $s=1$ 的粒子，由此得

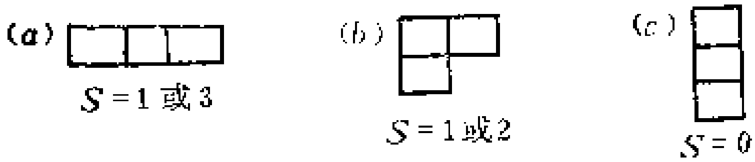


(1)

对于三粒子系统的各个杨氏图，可从(1)出发以各种可能的方式添加一格后获得，结果可写成下列符号式:

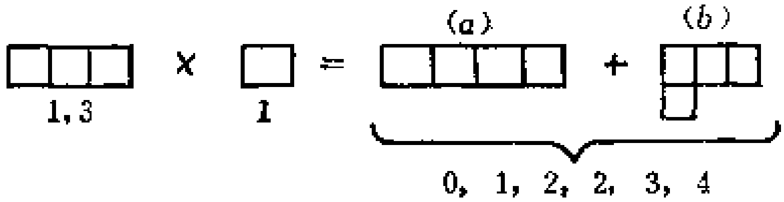


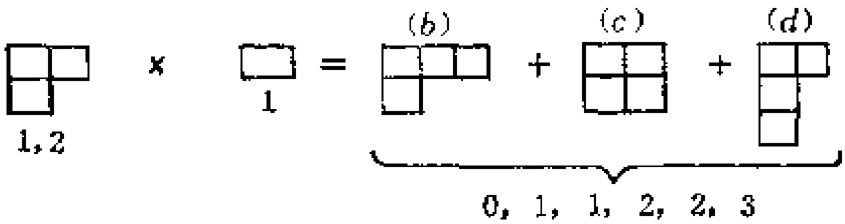
S 值见每图下面，三粒子系统(右边的图)的总自旋值来自双粒子系统和单粒子系统(左边的图)自旋的角动量耦加法则①. 式右各图的 S 值的分配可以这样来建立，先注意到上图第二式图(c)(一列三格)对应于 $S=0$. 故图(b)的值为剩下的 1 和 2. 第一式中扣掉(b)后，知(a)的 S 值为 1 和 3:

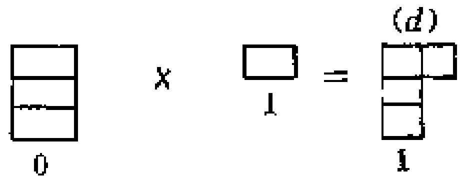


(2)

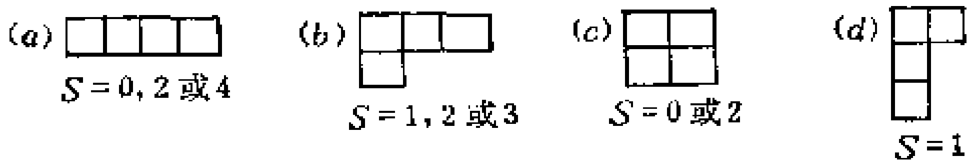
四粒子系统的杨氏图可在(2)基础上添加一格得到，但不能出现超过三格的列:







这里图(c)可和(1)中的(a)并成三格高的矩形，故其 S 值也是 0 和 2. 图(b)的 S 值可从上面第二式剩下的数得到，图(a)则可从第一式剩下的 S 值得到:



① 图的右边下面有两个 1，这是由于第一个 1 来自角动量 0 和 1 的相加，第二个 1 来自角动量 2 和 1 的相加.

§64. 二次量子化·玻色统计情形

在大量全同粒子所组成的系统的理论中，有一种广泛使用的方法，称为二次量子化方法．这个方法在相对论理论中尤为需要，在那里述及的是粒子数可变的系统①．

令 $\psi_1(\xi)$，$\psi_2(\xi)$，… 为一组完备的正交归一化的单粒子定态波函数②．它们可以是一组处于任选外场中的粒子态，但通常简单地取作一组平面波，也就是一组具有确定动量值（以及自旋投影值）的自由粒子波函数．为了使它成为分立态，我们考虑粒子运动于一个很大的但是有限的区域内，它的动量分量的本征值呈分立谱，相邻本征值的间距便和该区的线度成反比，并随线度的增大而趋于零．

在一个自由粒子系统中，每个粒子的动量分别守恒，因此态的占有数亦即处于 ψ_1，ψ_2、…各态中的粒子数 N_1，N_2，…也是守恒的．在一个相互作用的粒子系统中，每个粒子的动量并不守恒，因此占有数也不守恒．对于这样的系统，我们能考虑的只是占有数具有各种数值的几率分布．我们来寻求一种数学表述，其中以占有数（不是以粒子的坐标和自旋投影值）作为独立变量．

在此表述中，系统的态用所谓占有数空间的波函数来描写，记作 $\Phi(N_1, N_2, \cdots; t)$，以区别于通常的坐标波函数 $\Psi(\xi_1, \xi_2, \cdots; t)$．模量平方 $|\Phi|^2$ 确定占有数为 N_1、N_2，…的几率．按照独立变量的这一选法，各种物理量（包括系统的哈密顿量）的算符，必须以

---

① 二次量子化方法对辐射理论中的光子而言，是由 **P. A. M. 狄喇克**（1927）所发展的．随后维格纳（E. Wigner）和约当（P. Jordan）把它推广到费密粒子情形（1928）．

② 和 §61 一样，ξ 代表粒子坐标及其自旋投影值，对 ξ 积分意味着对坐标积分以及对 σ 求和．

作用在占有数函数上的形式表述出来. 这样的表述, 可以在算符的通常矩阵表示基础上得到. 该算符的矩阵元必须与无相互作用粒子系统的定态波函数联系起来考虑. 因为这样的态能用确定的占有数描述,能够显示出算符作用在占有数变量上的性质.

我们先来考虑遵循玻色统计的多粒子系统. 设 $\hat{f}_a^{(1)}$ 是粒子 a 的某个物理量算符, 它只作用在 ξ_a 的函数上. 我们引入下列算符:

$$\hat{F}^{(1)}=\sum_a \hat{f}_a^{(1)}, \tag{64.1}$$

它对所有的粒子对称 $\left(\sum_a \text{是对所有的粒子求和}\right)$, 现在来求这个算符对(61.3)式波函数而言的矩阵元。首先, 我们容易证明, 只有 $N_1, N_2, \cdots$ 等值保持不变的跃迁矩阵元(对角矩阵元), 以及其中的一个数值增加一另一个数值减少一的那些跃迁矩阵元才不等于零. 因为每一个 $\hat{f}_a^{(1)}$ 算符只作用在 $\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\cdots\psi_{p_N}(\xi_N)$ 乘积中的一个函数上,所以不等于零的跃迁矩阵元中,只能有一个单粒子态发生改变;这就意味着某一态中的粒子数减少了一个,而在另一态中的粒子数相应地增加了一个. 这类矩阵元的计算实际上很简单; 读一遍不如自己算一遍. 因此我们只给出计算结果. 非对角矩阵元为

$$\langle N_i, N_k-1|F^{(1)}|N_i-1, N_k\rangle=f_{ik}^{(1)}\sqrt{(N_iN_k)}. \tag{64.2}$$

为简便计, 我们只写出该矩阵元的非对角下标, 略去了其余的下标. 式中的 $f_{ik}^{(1)}$ 为下列矩阵元:

$$f_{ik}^{(1)}=\int\psi_i^*(\xi)\hat{f}^{(1)}\psi_k(\xi)d\xi. \tag{64.3}$$

要注意的是算符 $\hat{f}_a^{(1)}(a=1, 2, \cdots)$ 具有完全相同的形式, 只是作用在不同名称的变量上而已,所以积分 $f_{ik}^{(1)}$ 和 a 无关. $F^{(1)}$ 的对角矩阵元即 $F^{(1)}$ 在 $\Psi_{N_1N_2\cdots}$ 态中的平均值, 我们用 $\overline{F^{(1)}}$ 表示之. 计算后给出

$$\overline{F^{(1)}}=\sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{64.4}$$

现在引入算符 $\hat{a}_i$，它在二次量子化方法中起着首要的作用；这个算符不是作用在坐标函数上，而是作用在 $N_1, N_2, \cdots$ 等变量上，其定义如下．算符 $\hat{a}_i$ 作用在函数 $\Phi(N_1, N_2, \cdots)$ 上后，变量 N_i 的数值减少一，同时使这个波函数乘以 $\sqrt{N_i}$：

$$\hat{a}_i\Phi(N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots)=\sqrt{N_i}\,\Phi(N_1, N_2, \cdots, N_i-1, \cdots) \tag{64.5}$$

我们可以说 $\hat{a}_i$ 算符使第 i 个态的粒子数减少一个；因此称为粒子的**消失算符**．可用矩阵形式表示之，其不等于零的矩阵元为

$$\langle N_i-1|a_i|N_i\rangle=\sqrt{N_i}. \tag{64.6}$$

根据定义［见(11.9)式］，$\hat{a}_i$ 的厄密共轭算符 $\hat{a}_i^+$ 的非零矩阵元只有

$$\langle N_i|a_i^+|N_i-1\rangle=\langle N_i-1|a_i|N_i\rangle^*=\sqrt{N_i}. \tag{64.7}$$

这就表明，$\hat{a}_i^+$ 算符作用在 $\Phi(N_1, N_2, \cdots)$ 函数上时，使 N_i 的数值增加一：

$$\hat{a}_i^+\Phi(N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots)=\sqrt{N_i+1}\,\Phi(N_1, N_2, \cdots N_i+1, \cdots). \tag{64.8}$$

换句话说，$\hat{a}_i^+$ 算符使第 i 个态的粒子数增加一个，因此它称为粒子的**产生算符**．

算符乘积 $\hat{a}_i^+\hat{a}_i$ 作用在波函数上，所有的 $N_1, N_2, \cdots$ 变量显然不变，而使该函数乘一常数，这是因为 $\hat{a}_i$ 算符使 N_i 减少一但 $\hat{a}_i^+$ 算符又使 N_i 回至原值．(64.6)和(64.7)式的两个矩阵直接相乘后，可证 $\hat{a}_i^+\hat{a}_i$ 的矩阵确是一个对角矩阵，并且对角矩阵元等于 N_i．我们可写作

$$\hat{a}_i^+\hat{a}_i=N_i. \tag{64.9}$$

同法可证

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ = N_i + 1. \tag{64.10}$$

以上两式相减，得算符 $\hat{a}_i$ 和 $\hat{a}_i^+$ 的对易规则：

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ - \hat{a}_i^+\hat{a}_i = 1. \tag{64.11}$$

i 和 k 不同的两算符作用在不同的变量（N_i 和 N_k）上，是对易的：

$$\hat{a}_i\hat{a}_k - \hat{a}_k\hat{a}_i = 0,\ \ \hat{a}_i\hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ a_i = 0 \quad (i \neq k). \tag{64.12}$$

根据算符 $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ 的上述性质，易证下列算符

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)}\hat{a}_i^+\hat{a}_k \tag{64.13}$$

与(64.1)式的算符相同．因为按(64.6)，(64.7)算出的所有矩阵元等于(64.2)，(64.4)中的矩阵元．这是一个非常重要的结果．(64.13)式中的 $f_{ik}^{(1)}$ 不过是一些数值．因此，我们可以把作用于坐标函数上的一个普通算符表为作用于新变量占有数 N_i 函数上的一个算符．

以上所得的结果，很容易推广到其它形式的算符上．令

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a>b}\hat{f}_{ab}^{(2)}, \tag{64.14}$$

其中的 $\hat{f}_{ab}^{(2)}$ 为同时属于两个粒子的一个物理量算符，因而作用在 ξ_a 及 ξ_b 的函数上．同样的计算表明，这个算符可以通过 $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ 算符表为

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{i,k,l,m} \langle ik|f^{(2)}|lm\rangle \hat{a}_i^+\hat{a}_k^+\hat{a}_m\hat{a}_l, \tag{64.15}$$

其中

$$\langle ik|f^{(2)}|lm\rangle = \iint \psi_i^*(\xi_1)\psi_k^*(\xi_2)\hat{f}^{(2)}\psi_l(\xi_1)\psi_m(\xi_2)d\xi_1 d\xi_2.$$

这几个公式显然可以推广到对所有粒子对称的其它任意形式的算符上（例如 $\hat{F}^{(3)} = \sum\hat{f}_{abc}^{(3)}$ 这些形式，等等）．

通过这些公式，可用算符 $\hat{a}_i$ 和 $\hat{a}_i^+$ 表达出具有 N 个相互作用全同粒子的物理系统的哈密顿量．这种系统的哈密顿量对所有的粒

子当然是对称的．在非相对论近似下①，可表成下列一般形式：

$$\hat{H}=\sum_{a}\hat{H}_{a}^{(1)}+\sum_{a>b}U^{(2)}(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b)$$

$$+\sum_{a>b>c}U^{(3)}(\mathbf{r}_a,\mathbf{r}_b,\mathbf{r}_c)+\cdots,\qquad(64.16)$$

其中的 $\hat{H}_a^{(1)}$ 为哈密顿量中只依赖于第 a 个粒子坐标的算符：

$$\hat{H}_a^{(1)}=-(\hbar^2/2m)\triangle_a+U^{(1)}(\mathbf{r}_a),\qquad(64.17)$$

其中的 $U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$ 为一个单粒子在外场中的势能．(64.16)式中的其余部分为粒子间的相互作用能量；把它分成与两个、三个等粒子的坐标有关的项．

哈密顿量的上述表式使我们可以直接应用(64.13)、(64.15)以及类似的式子，得

$$\hat{H}=\sum_{i,k}H_{ik}^{(1)}\hat{a}_i^+\hat{a}_k+\frac{1}{2}\sum_{i,k,l,m}\langle ik|U^{(2)}|lm\rangle\hat{a}_i^+\hat{a}_k^+\hat{a}_m\hat{a}_l+\cdots.$$

$$(64.18)$$

这就是欲求的哈密顿量表式，这个算符作用在占有数的函数上．

对无相互作用的多粒子系统讲来，(64.18) 式中只留下第一项：

$$\hat{H}=\sum_{i,k}H_{ik}^{(1)}\hat{a}_i^+\hat{a}_k.\qquad(64.19)$$

如取 ψ_i 为单粒子哈密顿量 $\hat{H}^{(1)}$的本征函数，则矩阵 $H_{ik}^{(1)}$ 是一个对角矩阵，对角元素等于该粒子诸能量本征值 ε_i．故

$$\hat{H}=\sum_{i}\varepsilon_i\hat{a}_i^+\hat{a}_i;$$

$\hat{a}_i^+\hat{a}_i$ 算符用(64.9)式的本征值代入，可得系统能级表式

$$E=\sum_{i}\varepsilon_iN_i,$$

这是可以预料的明显结果．

---

① 不存在磁场时．

引入下列 $\hat{\psi}$ 算符，可使我们所作的表述更为精练①：

$$\hat{\psi}(\xi)=\sum_i \psi_i(\xi)\hat{a}_i,\ \hat{\psi}^+(\xi)=\sum_i \psi_i^*(\xi)\hat{a}_i^+, \qquad (64.20)$$

其中的变量 ξ 可以看作参量．根据以上所述的算符 $\hat{a}_i$、$\hat{a}_i^+$，可知算符 $\hat{\psi}$ 使该系统的粒子总数减少一个，算符 $\hat{\psi}^+$ 则使它增加一个．

容易证明算符 $\hat{\psi}^+(\xi_0)$ 在 ξ_0 点处产生一个粒子．因为算符 $\hat{a}_i^+$ 的作用结果，是产生一个处于 $\hat{\psi}_i(\xi)$ 态中的粒子．根据这一点，算符 $\hat{\psi}^+(\xi_0)$ 的作用结果，是产生一个状态波函数②为 $\sum\psi_i^*(\xi)\psi_i(\xi_0)=\delta(\xi-\xi_0)$ 的粒子[根据公式(5.12)]，这个粒子具有确定的坐标值(和确定的自旋值)．

算符 $\hat{\psi}$ 的对易规则可按 $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ 的规则立刻求得：

$$\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi')-\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)=0, \qquad (64.21)$$

$$\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^+(\xi')-\hat{\psi}^+(\xi')\hat{\psi}(\xi)=\sum_i \psi_i(\xi)\psi_i^*(\xi')=\delta(\xi-\xi'). \qquad (64.22)$$

二次量子化算符 $\hat{F}^{(1)}$ 可用算符 ψ 表成

$$\hat{F}^{(1)}=\int\hat{\psi}^+(\xi)\hat{f}^{(1)}\hat{\psi}(\xi)d\xi, \qquad (64.23)$$

其中的算符 $\hat{f}^{(1)}$ 应该理解为作用在 $\hat{\psi}(\xi)$ 中含有参量 ξ 的函数上．这是因为如把(64.20)的 $\hat{\psi}$ 和 $\hat{\psi}^+$ 代入上式并用定义(64.3)，我们又回到(64.13)式．同样地，(64.15)式变成

$$\hat{F}^{(2)}=\frac{1}{2}\iint\hat{\psi}^+(\xi)\hat{\psi}^+(\xi')\hat{f}^{(2)}\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)d\xi d\xi'. \qquad (64.24)$$

---

① 注意(64.20)与下式的相似性：

$$\psi=\sum a_i\psi_i,$$

这是任意波函数展为完备函数组，现在又被量子化了一次，术语二次量子化方法一词即源出于此．

② $\delta(\xi-\xi_0)$ 是下列乘积的简写

$$\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0)\delta_{\sigma\sigma_0}.$$

特别是，系统的哈密顿量可用算符 ψ 表成

$$\hat{H}=\int\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\psi}^+(\xi)\triangle\hat{\psi}(\xi)+\hat{\psi}^+(\xi)U^{(1)}(\xi)\hat{\psi}(\xi)\right\}d\xi$$

$$+\frac{1}{2}\iint\hat{\psi}^+(\xi')\hat{\psi}^+(\xi)U^{(2)}(\xi,\xi')\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)d\xi d\xi'+\cdots.$$

(64.25)

仿效粒子处于 ψ 态的几率密度式 $\psi^*\psi$，由算符 ψ 组成的 $\hat{\psi}^+(\xi)\hat{\psi}(\xi)$ 算符，称为**粒子密度算符**．下列积分

$$\hat{N}=\int\hat{\psi}^+\hat{\psi}d\xi \qquad (64.26)$$

在二次量子化表述中代表系统的粒子总数算符．这是因为，把(64.20)式的算符 ψ 代入，并应用波函数的正交归一化性质，可得

$$\hat{N}=\sum\hat{a}_i^+\hat{a}_i.$$

式中的每一项代表第 i 个态中的粒子数算符；根据(64.9)式，其本征值等于占有数 N_i，对所有的 N_i 求和后，就是系统中的粒子总数①.

最后，如果系统是由几类不同的玻色子组成的，二次量子化方法中必须对每类粒子定义出 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 算符．属于不同类别的粒子算符显然是对易的．

§65. 二次量子化・费密统计情形

对服从费密统计的全同粒子所组成的多粒子系统而言，二次量子化方法的基本理论全部保持不变，但是 $\hat{a}_i$ 算符以及物理量的矩阵元公式自然有所不同．

$\Psi_{N_1N_2\cdots}$ 波函数现在呈(61.5)形式．由于这个函数的反对称

---

① 对一个具有给定粒子数的系统讲来，这个论述是自明的．这是自由粒子系统哈密顿量(64.19)式的一种性质，但推广到相对论理论中时，会产生新的不再自明的结果(参考第四卷，§11)．

性，首先就产生了符号问题．这个问题在玻色统计情形是没有的，因为上节的波函数是对称波函数，它的符号一旦选定后，对粒子的所有置换均保持不变．为了确定(61.5)式函数的符号起见，我们规定以下的选择方法．我们把所有的 ψ_i 态编好号码，然后令(61.5)行列式中的各行按以下次序排列：

$$p_1<p_2<p_3<\cdots<p_N, \tag{65.1}$$

这个行列式中的各列依次为 $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N$ 等不同变量的函数．$p_1, p_2, \cdots, p_N$ 中不能有两个数值相同，不然，该行列式将等于零．换句话说，占有数 N_i 的取值只能是零或 1．

我们再来考虑(64.1)形式的算符 $\hat{F}^{(1)}=\sum\limits_a \hat{f}_a^{(1)}$．和 § 64 中的情形一样，只有保持所有占有数不变的那些跃迁矩阵元，以及使一个占有数(N_i)减少一(从 1 变到零)另一个占有数(N_k)增加一(从零变到 1)的那些跃迁矩阵元才不等于零．$i<k$ 时，容易求得

$$\langle 1_i, 0_k|F^{(1)}|0_i, 1_k\rangle=f_{ik}^{(1)}(-1)^{\Sigma(i+1,k-1)}, \tag{65.2}$$

其中 $0_i, 1_i$ 代表 $N_i=0, N_i=1$．令符号 $\Sigma(k, l)$ 代表第 k 个态到第 l 个态的所有占有数之和①：

$$\Sigma(k, l)=\sum_{n=k}^{l} N_n.$$

至于对角矩阵元，求得的结果就是以前的(64.4)式：

$$\overline{F^{(1)}}=\sum_i f_{ii}^{(1)} N_i. \tag{65.3}$$

为了把算符 $\hat{F}^{(1)}$ 表成(64.13)形式，算符 $\hat{a}_i$ 必须按下列矩阵元定义之：

$$\langle 0_i|a_i|1_i\rangle=\langle 1_i|a_i^+|0_i\rangle=(-1)^{\Sigma(1,i-1)}, \tag{65.4}$$

---

① $i>k$ 时，(65.2)式的幂次为 $\Sigma(k+1, i-1)$，但当 $i=k\pm1$ 时，这个和应令它等于零．

以上两个矩阵相乘，当 $k>i$ 时可得

$$\langle 1_i, 0_k | a_i^+ a_k | 0_i, 1_k \rangle = \langle 1_i, 0_k | a_i^+ | 0_i, 0_k \rangle \langle 0_i, 0_k | a_k | 0_i, 1_k \rangle$$
$$= (-1)^{\Sigma(1,i-1)} (-1)^{\Sigma(1,i-1)+\Sigma(i+1,k-1)}$$

或

$$\langle 1_i, 0_k | a_i^+ a_k | 0_i, 1_k \rangle = (-1)^{\Sigma(i+1,k-1)}. \qquad (66.5)$$

如果 $i=k$, $\hat{a}_i^+\hat{a}_i$ 矩阵为对角矩阵，它的矩阵元当 $N_i=1$ 时等于 1，当 $N_i=0$ 时等于零；因此，可写成

$$\hat{a}_i^+\hat{a}_i = N_i. \qquad (65.6)$$

将以上两式代入(64.13)式，确实得出(65.2)，(65.3)式.

将 $\hat{a}_i^+, \hat{a}_k$ 按相反次序相乘，便得

$$\langle 1_i, 0_k | a_k a_i^+ | 0_i, 1_k \rangle = \langle 1_i, 0_k | a_k | 1_i, 1_k \rangle \langle 1_i, 1_k | a_i^+ | 0_i, 1_k \rangle$$
$$= (-1)^{\Sigma(1,i-1)+\Sigma(i+1,k-1)+\Sigma(1,i-1)+1}$$

或

$$\langle 1_i, 0_k | a_k a_i^+ | 0_i, 1_k \rangle = -(-1)^{\Sigma(i+1,k-1)}. \qquad (65.7)$$

以(65.7)和(65.5)比较，可知两式右边符号相反，即

$$\hat{a}_i^+\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i^+ = 0 \quad (i \neq k).$$

对于对角矩阵 $\hat{a}_i\hat{a}_i^+$，我们求得

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ = 1 - N_i, \qquad (65.8)$$

此式与(65.6)式相加，得

$$\hat{a}_i\hat{a}_i^+ + \hat{a}_i^+\hat{a}_i = 1.$$

以上两式可并写成

$$\hat{a}_i\hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+\hat{a}_i = \delta_{ik}. \qquad (65.9)$$

经过同样的计算，可证 $\hat{a}_i\hat{a}_k$ 乘积满足下列关系式：

$$\hat{a}_i\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i = 0 \qquad (65.10)$$

(特别有 $\hat{a}_i\hat{a}_i=0$).

由此可见，$i \neq k$ 时，$\hat{a}_i$ 和 $\hat{a}_k$(或 $\hat{a}_k^+$)算符反对易，而在玻色统计情形，这两个算符彼此对易. 这种差别是十分自然的. 在玻色

统计情形下，算符 $\hat{a}_i$ 和 $\hat{a}_k$ 是完全独立的；每一个算符 $\hat{a}_i$ 只作用在一个单独的变量 N_i 上，作用的结果并不依赖于其它占有数的数值．但在费密统计情形下，根据(65.4)式的定义，算符 $\hat{a}_i$ 作用的结果不但与 N_i 本身有关，并且和该态之前的所有占有数有关；因此，各个算符 $\hat{a}_i$，$\hat{a}_k$ 的作用不能认为是彼此独立的．

算符 $\hat{a}_i$ 和 $\hat{a}_i^+$ 的性质如此定义以后，留下的(64.13)到(64.18)的所有其它公式全部保持不变．用(64.20)式定义的算符 $\hat{\psi}$ 表出的物理量算符的(64.23)到(64.25)各式，也都很好地成立．但是(64.21)，(64.22)式中的对易规则，现在要改成

$$\hat{\psi}^+(\xi')\hat{\psi}(\xi)+\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^+(\xi')=\delta(\xi-\xi'), \qquad (65.11)$$

$$\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)+\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi')=0. \qquad (65.12)$$

如果系统由两类粒子所组成，则对每类粒子可以引进它的二次量子化算符(已在上节之末提过)．玻色子算符和费密子算符彼此对易．至于异类费密子的算符，则在非相对论的理论范围内可以假定或则对易或则反对易；这两种假定，在二次量子化方法中得出同一结果．

但在相对论理论中，不同的粒子可以进行相互转变，为了今后在该理论中的应用起见，我们就应假定不同费密子的产生算符和消失算符相互反对易．如果把同一复合粒子的两个不同内态看作两个“不同”粒子，这个假定就变得很明显．

第十章　原　　子

§66. 原子的能级

在非相对论近似下，原子的定态是由运动于核库伦场内彼此间具有电作用的多电子系统的薛定谔方程确定的；这个方程中不出现电子的自旋算符．我们知道，处于球对称外场中的一个多粒子系统，总轨道角动量L和态的宇称都是守恒的．因此，原子的每个定态将由轨道角动量的某个定值L及其宇称来标志．此外，全同粒子系统的定态坐标波函数具有一定的置换对称性，我们已在§63中看到，对一个多电子系统讲来，每一类置换对称性(即每一种杨氏图)对应于系统总自旋的某个定值．因此，原子的每个定态还由电子的总自旋S所标志．

一个具有给定S和L值的能级是简并的，其简并度等于矢量$\mathbf{S}$和$\mathbf{L}$的所有可能的空间取向数．$\mathbf{L}$和$\mathbf{S}$的空间取向简并度分别为$2L+1$和$2S+1$．因此，具有给定L和S值的一个能级的总简并度等于乘积$(2L+1)(2S+1)$．

但在实际上，电子的电磁作用中含有依赖于其自旋的相对论效应．这些效应使得原子的能量不但依赖于矢量$\mathbf{L}$和$\mathbf{S}$的绝对值，而且还依赖于两者的相对位置．严格讲来，计及相对论作用以后，原子的总轨道角动量$\mathbf{L}$和自旋$\mathbf{S}$不再分别守恒．只有总角动量$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$才是守恒的；这是来自封闭系统空间各向同性的一个普遍的精确守恒律．由于这一点，精确的能级应该用总角动量值J来标志．

但若相对论效应比较小(往往如此)，则可当作微扰处理，在这

种微扰的作用下，具有给定L和S值的一个简并能级就"分裂"成为一组总角动量J值各不相同的(然而是靠近的)不同能级．这些能级(在一级近似下)由适当的久期方程(§ 39)所确定，它们的(零级近似)波函数则为原简并能级中具有给定L和S值的那套波函数的某种特定线性组合．在这样的近似下，我们就能和以前一样，把轨道角动量和自旋的绝对值(但不是它们的方向)看成是守恒的，并且仍用这些L和S值来标志所分裂的能级．

由此可见，作为相对论效应的结果，具有给定L和S值的一个能级分裂成为一组具有不同J值的能级．这样的分裂就称为该能级的**精细结构**(或**多重分裂**)．我们知道，J的取值可从$L+S$直到$|L-S|$；因此具有给定L和S值的一个能级分裂成为$2S+1$个(如果$L>S$)或$2L+1$个(如果$L<S$)不同的能级．每一个分裂能级，对$\mathbf{J}$矢量的方向而言，仍然是简并的；其简并度等于$2J+1$．容易验证，数值$2J+1$对所有可能的J值求和之后果真等于

$$(2L+1)(2S+1).$$

原子能级(或称为该原子的**谱项**)的常用记号，类似于具有确定角动量的单粒子态所用的记号(§ 32)：总轨道角动量值L不同的态分别用以下的大写拉丁字母标记之：

$$L=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8,\ 9,\ 10\cdots$$

$$S,\ P,\ D,\ F,\ G,\ H,\ I,\ K,\ L,\ M,\ N\cdots$$

这些字母的左上角标以数值$2S+1$，称为该谱项的**多重度**①(但是必须记住，这个值只当$L\geqslant S$时才等于该能级的精细结构组分数)．总角动量J值则放在拉丁字母的右下角．例如，符号${}^2P_{1/2}$，${}^2P_{3/2}$分别表示$L=1$，$S=1/2$，$J=1/2$和$3/2$的能级．

---

① $2S+1=1, 2, 3, \cdots$的能级，分别称为单重，双重，三重，…能级．

§67. 原子中的电子态

拥有一个以上电子的原子，是由运动于核场内的相互作用着的电子所组成的一个复杂系统. 对于这样的系统，严格讲来，我们只可能考虑整个系统的态. 但是我们发现，在颇为精确的范围内，有可能在原子中引入每个单电子态的概念，这种态就是每个电子在原子核和其余电子所产生的某种等效辏力场中运动的定态. 这种等效场，对原子中的不同电子讲来一般是不同的，它们必须同时加以确定，因为每个等效场都依赖于所有其它电子所处的态. 这样的等效场称为**自洽场**.

由于自洽场是球对称的，每个电子态就由它的轨道角动量的某个定值 l 来标志. 具有某一给定 l 值的各个单电子态是用**主量子数** n（按能量的递增次序）加以编号的，n 的取值为

$$n=l+1,\quad l+2,\cdots;$$

这样规定的编号次序，与氢原子采用的编号次序一致. 但是必须注意，复杂原子中 l 值不同的各个能级的能量递增次序，一般不同于氢原子的情形. 在氢原子中，能量不依赖于 l，所以 n 值较大的态总是具有较高的能量. 但在复杂原子中，以 $n=5, l=0$ 的能级为例，我们发现它处于 $n=4, l=2$ 能级的下面（这在§70中有更详细的讨论）.

n 和 l 值不同的各种单电子态，习惯上用一个数字标志它的主量子数，并在其后跟一个字母标志它的 l 值①：例如用 $4d$ 表示 $n=4$，$l=2$ 的态. 要对一个原子进行完全的描述，除了需要总的 L, S, J 值以外，还需列举出所有电子的态. 例如符号 $1s2p\,^3P_0$ 代表氦原子的一个态，它的 $L=1$，$S=1$，$J=0$，并且两个电子分别

① 另一种常用的术语，是把主量子数 $n=1,2,3,\cdots$ 的电子分别称为 $K, L, M,\cdots$ 壳层内的电子（参阅§74）.

处于 1s 和 2p 态．假如有几个电子处于 l 和 n 值相同的态中．为简便计，我们用一个幂指数表示之：例如 $3p^2$ 表示有两个电子处于 3p 态内．原子中的电子在 n 和 l 值不同的各态中所具有的分布，称为**电子组态**．

给定了 n 和 l 值以后，电子还可以具有沿 z 轴的不同的轨道角动量投影值(m)和不同的自旋投影值(σ)．若 l 一定，m 可取 $2l+1$ 个值；σ 只限取 $\pm 1/2$ 两个值．因此共有 $2(2l+1)$ 个不同的态具有相同的 n 和 l 值；这些态称为**等效**的态．根据泡利原理，每一个这样的态中只能有一个电子．因此在一个原子中至多只能有 $2(2l+1)$ 个电子可以同时具有相同的 n 和 l 值．具有同一 n 和 l 值的所有各态如果都被电子所占满，这组电子就称为一个 n、l 型的**闭合壳层**．

具有不同 L 和 S 值但有相同电子组态的各个原子能级，它们之间的能量差是由电子间的静电作用[①]引起的．这些能量差通常是很小的，只有不同组态能级间距的几分之一．关于组态相同而 L 及 S 不同的各个能级的相对位置问题，存在着以下的经验规则(**洪德定则**；F. Hund1925)：

能量最低的谱项具有(所给电子组态中)最大可能的 S 值以及(对这个 S 值而言)最大可能的 L 值．[②]

对一个已知的电子组态，我们现在来说明如何求出可能的诸原子谱项．如果其中的电子都是不等效的，L 和 S 的各种可能值

---

① 我们这里不考虑每个多重能级的精细结构．

② 要求 S 值最大的原因，可作如下的解释．以双电子系统为例．此时有 $S=0$ 或 $S=1$；自旋 1 对应于一个反对称的坐标波函数 $\varphi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$．当 $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ 时，这个函数等于零；换句话说，在 $S=1$ 的态中找到两个电子紧密靠近的几率是很小的．这意味着它们之间的静电斥力比较弱，因而能量比较低．同理，对一个多电子系统讲来，“最反对称”的那个坐标波函数对应于最大的自旋值．

可以用角动量相加法则直接求出．例如对于 np, $n'p$ 组态（n 和 n' 不相等），总角动量 L 可取 2, 1, 0 诸值而总自旋 $S=0, 1$；两者组合起来，可得 $^{1,3}S$, $^{1,3}P$, $^{1,3}D$ 诸谱项．

如果我们考虑的是等效电子，就会出现泡利原理所加的限制．以三个等效 p 电子所组成的组态为例．$l=1$ 时（p 态），轨道角动量的投影 m 可取 $m=1, 0, -1$ 诸值，因此共有六种可能的态，分别具有以下的 m 和 σ 值：

$$(a)\ 1, 1/2, \qquad (b)\ 0, 1/2, \qquad (c)\ -1, 1/2,$$

$$(a')\ 1, -1/2, \qquad (b')\ 0, -1/2, \qquad (c')\ -1, -1/2.$$

三个电子可以处于上列任意三个不同态中．结果所得的各种原子态，分别具有以下的总轨道角动量投影 $M_L=\sum m$ 和总自旋投影 $M_S=\sum\sigma$：

$(a+a'+b)\,2, 1/2$	$(a+a'+c)\ 1, 1/2$	$(a+b+c)\ 0, 3/2$
	$(a+b+b')\,1, 1/2$	$(a+b+c')\,0, 1/2$
		$(a+b'+c)\,0, 1/2$
		$(a'+b+c)\,0, 1/2$

M_L 或 M_S 为负值的态勿须写出，因为它们并不给出新的内容．

$M_L=2$, $M_S=\dfrac{1}{2}$ 态的存在，表明一定有一个 ^2D 谱项．对这个谱项讲来一定还有一个 $\left(1, \dfrac{1}{2}\right)$ 态和一个 $\left(0, \dfrac{1}{2}\right)$ 态．其次，我们还剩下一个 $\left(1, \dfrac{1}{2}\right)$ 态，因此一定有一个 ^2P 谱项；还有一个 $\left(0, \dfrac{1}{2}\right)$ 态是属于这个谱项的．最后，所剩下的 $(0, 3/2)$ 态和 $(0, 1/2)$ 态是属于 ^4S 谱项的．由此可见，对三个等效 p 电子的组态讲来，只可能有 ^2D, ^2P, ^4S 型谱项各一个．

表 1 中列出了等效 p 电子和等效 d 电子的各种组态及其可能具有的各种谱项. 谱项符号下面标出的数字，表示所给组态中该种谱项的数目超过了一. 对于等效电子数达到最大值的那些组态讲来 $(s^2, p^6, d^{10}\cdots)$，谱项总是 ^1S. 如果一个组态所具有的电子数正好等于另一组态形成闭合壳层时所缺少的电子数，那么这两个组态就具有相同的谱项. 这个结论来自一个明显的事实，即壳层中失去一个电子可以看作多出一个"空穴"，这个"空穴"态同样可用所失电子态的量子数加以定义.

表 1. 等效电子的组态所能具有的谱项

p, p^5	^2P		
p^2, p^4	^1SD	^3P	
p^3	^2PD	^4S	
d, d^9	^2D		
d^2, d^8	^1SDG	^3PF	
d^3, d^7	$^2PD_2FGH$	^4PF	
d^4, d^6	$^1S_2D_2FG_2I$	$^3P_2DF_2GH$	^5D
d^5	$^2SPD_3F_2G_2HI$	^4PDFG	^6S

应用洪德定则确定已知电子组态的原子基项时，我们只需考虑未满壳层，因为满壳层内的电子角动量已经相互抵销掉. 举例来讲，设在原子的满壳层外具有四个 d 电子. d 电子的磁量子数可取 0，±1，±2 五个值. 因此四个 d 电子可取相同的自旋投影值 $\sigma=1/2$，总自旋的最大可能值从而为 $S=2$. 此后，这些电子必须取不同的 m 值，以致它们给出最大的 $M_L=\Sigma m$ 值；这些 m 值应该是 2, 1, 0, -1，因而 $M_L=2$. 这就表明，$S=2$ 时 L 的最大可能值也是 2，其谱项为 ^5D.

例　　题

试求三个等效 p 电子系统的各种可能态的轨道波函数.

解. ^4S 态中所有电子的自旋投影值 σ 相等，故 m 值各不相同. 波函数由

函数 $\psi_0, \psi_1, \psi_{-1}$（下标代表 m 值）所组成的(61.5)式形状的行列式所给出.

对 ^2D 谱项，我们先来考虑具有最大可能值 $M_L=2$ 的态．此时 m 的两个值必须等于1，而另一个等于0．设电子2，3的 $\sigma=+1/2$，电子1的 $\sigma=-1/2$（与总自旋 $S=1/2$ 一致）．与此相应，具有所需对称性的轨道波函数为

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(1)[\psi_0(2)\psi_1(3)-\psi_0(3)\psi_1(2)],$$

每个函数 ψ 的宗量代表上述电子的编号.

对 ^2P 谱项，我们研究 $M_L=1$ 的态，电子的自旋投影值和以前一样．这个态可以由两组不同的 m 值来实现，因此轨道波函数由下列线性组合式给出:

$$\psi=a\psi_{-111}+b\psi_{100},$$

$$\psi_{-111}=\psi_1(1)[\psi_{-1}(2)\psi_1(3)-\psi_{-1}(3)\psi_1(2)],$$

$$\psi_{100}=\psi_0(1)[\psi_1(2)\psi_0(3)-\psi_1(3)\psi_0(2)].$$

为了确定其系数，我们利用关系式

$$\hat{L}_+\psi=(\hat{l}_+^{(1)}+\hat{l}_+^{(2)}+\hat{l}_+^{(3)})\psi=0,$$

这是 $M_L=L$ 的波函数必须满足的关系式[见(27.8)]．利用(27.12)的矩阵元，求得

$$\hat{l}_+\psi_1=0,\quad \hat{l}_+\psi_{-1}=\sqrt{2}\,\psi_0,\quad \hat{l}_+\psi_0=\sqrt{2}\,\psi_1,$$

因而有

$$\hat{L}_+\psi=\sqrt{2}\,(a-b)\,\psi_{011}=0.$$

由此得 $a-b=0$，再计及归一化条件，即得 $a=b=1/2$.

把 $\hat{L}_-$ 算符作用在所得函数上，可得 $M_L<L$ 的各个状态波函数.

§68. 类 氢 能 级

薛定谔方程能够精确解出的唯一原子，就是一切原子中最简单的氢原子．氢原子以及只含一个电子的离子 $He^+, Li^{++}\cdots$，它们的能级是由玻尔公式(36.10)给出的:

$$E=-\frac{m^2Z^2e^4}{2\hbar^2(1+m/M)}\cdot\frac{1}{n^2}. \tag{68.1}$$

式中的 Ze 是原子核的电荷，M是核质量，m是电子的质量．注意，这里与核质量的关系是极弱的.

(68.1)式没有计及任何相对论效应．在这样的近似下，存在着§36中提到过的氢原子特有的附加(偶然)简并：主量子数 n 给定时，能量不依赖于轨道角动量 l．

其它原子中也存在着类似于氢原子性质的态．我们所指的是那样一些高激发态，态中的一个电子具有很大的主量子数，从而基本上是远离原子核的．在某种近似下，这个电子可以看作是在有效电荷为1的"原子实"的库伦场中运动．但是这样算出的能级值未免过于粗糙了一些：有必要加进一个修正，以便计及在近距离内势场与纯库伦场的差别．这个修正的性质，根据以下考虑是容易确定的．

由于量子数很大的态都是准经典的，它们的能级可以用玻尔-索末菲量子化规则(48.6)式求出．近核(远小于"轨道半径")处的场与库伦场的差别，形式上可通过修改 $r=0$ 处的波函数边界条件来加以考虑．这就使得径向运动量子化条件中的 γ 常数值有所改变．由于这个条件的其它方面保持不变，因此可得出结论：所得的能级表式与氢原子的差别，只在于把径量子数或主量子数 n 改成 $n+\Delta_l$，其中的 Δ_l 为某一常数(称为**里德伯修正**)：

$$E=-\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{(n+\Delta_l)^2}. \qquad (68.2)$$

里德伯修正(按定义)与 n 无关，但它当然是受激电子的角量子数 l 的函数(我们已把 l 取作 Δ 的下标)，同时也是整个原子的角动量 L 和 S 的函数．当 L 和 S 给定以后，Δ_l 随着 l 的增大而很快地减小．l 愈大，该电子在原子核附近所耗的时间愈短，因此当 l 增大时，它的能级一定会愈来愈接近于氢原子的能级[1]．

---

[1] 为举例起见，我们给出氦原子高激发态里德伯修正的实验值．氦原子的总自旋值可以是 $S=0$ 和 1，而在所考虑的态内，总轨道角动量 L 与受激电子的角动量 l 相等(另一个电子处于 1s 态)．各个里德伯修正为：对 $S=0$：$\Delta_0=-0.140$，$\Delta_1=+0.012$，$\Delta_2=-0.0022$；对 $S=1$：$\Delta_0=-0.296$，$\Delta_1=-0.068$，$\Delta_2=-0.0029$．

例　　题

对远离原子实的一个电子，试求其 s 态类氢波函数的渐近表式.

解. 远距离处的场为 $U=-1/r$(用原子单位)，所求的 $\psi(r)$ 函数满足下列薛定谔方程:

$$\psi''+\frac{2}{r}\psi'-\kappa^2\psi+\frac{2}{r}\psi=0.$$

其中 $\kappa=\sqrt{2|E|}$. 试令解的形式为 $\psi=$常数$\times r^{\gamma}e^{-\kappa r}$，并略去比 ψ/r 衰减得更快的项，求得

$$\psi=\text{常数}\times r^{\frac{1}{\kappa}-1}e^{-\kappa r}.$$

§69. 自　洽　场

含有一个以上电子的原子，它的薛定谔方程无法作解析解. 因此，计算原子能级及其定态波函数的各种近似方法具有重要意义. 其中最重要的方法就是所谓**自洽场法**. 这个方法的基本思想，就是把原子中的每个电子都看作是在原子核及其余电子所构成的"自洽场"中运动.

我们以氦原子为例，并且只限于讨论两个电子都处于 s 态时的谱项(n 可以相同或者不同)；此时整个原子也将处于 S 态. 令 $\psi_1(r_1)$ 和 $\psi_2(r_2)$ 为两个电子的波函数；在 s 态中，它们只能是电子到原子核的距离 r_1, r_2 的函数. 整个原子的波函数 $\psi(r_1, r_2)$ 是这两个函数的对称乘积

$$\psi=\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)+\psi_1(r_2)\psi_2(r_1), \tag{69.1}$$

还是反对称乘积

$$\psi=\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)-\psi_1(r_2)\psi_2(r_1), \tag{69.2}$$

这要看所考虑态的总自旋是 $S=0$ 还是 $S=1$①. 我们将考虑后一

① $S=0$ 的氦原子态通常称为仲氦态，$S=1$ 的态则称为正氦态.

种情形；此时 ψ_1 和 ψ_2 函数可以认为是正交的①.

现在来试求(69.2)形式的函数，使它成为原子真实波函数的最佳近似．为此目的，我们自然要从变分原理出发，并且只考虑呈(69.2)形式的尝试函数，这个方法是由福克提出的．②

我们知道，薛定谔方程可以从下列变分原理得出：

$$\iint \psi^* \hat{H} \psi dV_1 dV_2 = \text{极小值},$$

其附加条件为

$$\iint |\psi|^2 dV_1 dV_2 = 1,$$

(积分是对氦原子中两个电子的坐标进行的)．变分后，得下列方程：

$$\iint \delta\psi^*(\hat{H} - E)\psi dV_1 dV_2 = 0. \tag{69.3}$$

因此，在波函数 ψ 的任意变分下，我们就得到通常的薛定谔方程．在自洽场法中，我们把(69.2)形式的 ψ 代入(69.3)式中，并对 ψ_1 和 ψ_2 函数分别进行变分．换句话说，我们是针对(69.2)形式的各种 ψ 函数去寻求积分的极值；结果所得的能量本征值及其波函数当然都是不精确的，但却是能够表成(69.2)形式的最佳函数．

氦原子的哈密顿量具有下列形式③

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad \hat{H}_1 = -\frac{1}{2}\triangle_1 - \frac{2}{r_1}, \tag{69.4}$$

其中 r_{12} 是两个电子间的距离．把(69.2)代入(69.3)进行变分，并

---

① 由自洽场法求得的各种电子态波函数 $\psi_1, \psi_2 \cdots$，一般说来，并不相互正交，因为它们不是同一方程而是不同方程的解．但是在(69.2)式中，在不改变整个原子的 ψ 函数的条件下，我们可以把 ψ_2 改为 $\psi_2' = \psi_2 +$ 常数 $\times \psi_1$，适当地选择这个常数，我们总能保证 ψ_1 和 ψ_2' 正交．

② В. А. Фок 1930.

③ 本节(包括例题)中都采用原子单位制．

令被积函数内$\delta\psi_1$和$\delta\psi_2$前的系数分别等于零，容易得到下列方程组：

$$\left.\begin{aligned}&\left[\frac{1}{2}\triangle+\frac{2}{r}+E-H_{22}-G_{22}(r)\right]\psi_1(r)\\&\qquad+\left[H_{12}-G_{12}(r)\right]\psi_2(r)=0,\\&\left[\frac{1}{2}\triangle+\frac{2}{r}+E-H_{11}-G_{11}(r)\right]\psi_2(r)\\&\qquad+\left[H_{12}+G_{12}(r)\right]\psi_1(r)=0,\end{aligned}\right\}\tag{69.5}$$

其中的

$$G_{ab}(r_1)=\int\frac{\psi_a(r_2)\,\psi_b(r_2)}{r_{12}}dV_2,$$

$$H_{ab}=\int\psi_a\left(-\frac{1}{2}\triangle-\frac{2}{r}\right)\psi_b dV,\quad(a,b=1,2)\tag{69.6}$$

这就是应用自洽场法最后所得的方程组；它们只能用数值方法求解[①].

对于更复杂的情形，也能用同样方法导出一套方程式. 代入变分原理积分式内的原子波函数，是单电子波函数的连乘积的某种线性组合. 这种线性组合必须这样选定：首先，它的置换对称性必须与所考虑原子态的总自旋S一致，其次，还应和原子总轨道角动量的给定值L一致[②].

我们在变分原理中采用了具有必要置换对称性的波函数以后，它就自动地计及了原子中电子间的交换作用. 如果我们略去交换作用，并且略去所给电子组态中原子能量与L的依赖关系[③]

---

① 用自洽场法算出的轻原子能级与光谱学数据比较，估计这种方法的误差约为5%，某些情形下甚至更好些. 但对复杂原子，其误差可能与相邻能级的间距大小相比拟，从而给出错误的能级顺序.

② 关于辏力场中多电子系统波函数的一般构造方法，见§63中提及的I. G. Kaplan的书.

③ D. R. Hartree 1928.

就可以得到一套比较简单的方程式(算出的结果固然要略差一些). 仍以氦原子为例;此时可把电子波函数的方程直接写成通常形式的薛定谔方程:

$$\left[\frac{1}{2}\triangle_a+E_a-V_a(r_a)\right]\psi_a(r_a)=0,\quad (a=1,2) \qquad (69.7)$$

式中的 V_a 是一个电子在核库伦场及在另一电子的电荷分布场中运动时所具的势能:

$$V_1(r_1)=-\frac{2}{r_1}+\int\frac{1}{r_{12}}\psi_2^2(r_2)dV_2, \qquad (69.8)$$

对 V_2 也有类似的表式. 为了求出整个原子的能量 E,我们注意到, E_1+E_2 之和中已把两个电子间的静电作用计算了两遍, 因为这个静电作用既在第一个电子的势能 $V_1(r_1)$ 中出现, 又在第二个电子的势能 $V_2(r_2)$ 中出现. 所以在 E_1+E_2 中把电子相互作用的平均能量去掉一次以后,就可以得到 E;即

$$E=E_1+E_2-\iint\frac{1}{r_{12}}\psi_1^2(r_1)\psi_2^2(r_2)dV_1dV_2. \qquad (69.9)$$

如要改进这个簡化方法所得的结果, 可在随后计及交换作用以及能量对 L 的依赖关系,把它们当作微扰来处理.

例　　题

1. 试求氦原子和类氦离子(具有两个电子以及电荷为 Z 的原子核)基态能量的近似值,把电子间的相互作用当作微扰.

解. 基态离子中的两个电子都处于 s 态. 未扰能量值等于类氢离子基态能量的两倍(因为有两个电子):

$$E^{(0)}=2(-Z^2/2)=-Z^2,$$

电子的相互作用能量对下列波函数(两个 $l=0$ 的氢原子波函数的乘积)求平均:

$$\psi=\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)=\frac{Z^3}{\pi}e^{-Z(r_1+r_2)}, \qquad (1$$

即得一级近似的修正值．积分式

$$E^{(1)}=\iint\psi^2\frac{1}{r_{12}}dV_1dV_2$$

可按下式简单地算出：

$$E^{(1)}=2\int_0^{\infty}dV_2\rho_2\frac{1}{r_2}\int_0^{r_2}\rho_1dV_1,\quad dV_1=4\pi r_1^2dr_1,$$

$$dV_2=4\pi r_2^2dr_2,$$

此式是电荷分布 $\rho_2=|\psi_2|^2$ 在球对称分布的 $\rho_1=|\psi_1|^2$ 场中的能量；dV_2 的被积函数是电荷 $\rho_2(r_2)$ 在 $r_1<r_2$ 的球形场中的能量，积分式前的因子 2 考虑了 $r_1>r_2$ 位形的贡献．由上式得 $E^{(1)}=5Z/8$，最后有

$$E=E^{(0)}+E^{(1)}=-Z^2+\frac{5}{8}Z.$$

对氦原子（$Z=2$），上式给出 $-E=11/4=2.75$；氦原子基态能量的实际值为 $-E=2.90$ 原子单位 $=78.9$ 电子伏．

2．用变分法求解上题，把波函数近似地表成两个带有有效核电荷的氢原子波函数的乘积．

解．我们来计算下列积分式：

$$\iint\psi\hat{H}\psi dV_1dV_2,\quad \hat{H}=-\frac{1}{2}(\triangle_1+\triangle_2)-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}},$$

其中的 ψ 取上题(1)式的形状，并把(1)式中的 Z 改成有效电荷 Z_{eff}．ψ^2/r_{12} 的积分可按例题 1 的方法算出；由于薛定谔方程

$$\left(-\frac{1}{2}\triangle_1-\frac{Z_{eff}}{r_1}\right)\psi_1=-\frac{1}{2}Z_{eff}^2\psi_1,$$

$\psi\triangle_1\psi$ 的积分就可化成 ψ^2/r_1 的积分．结果得

$$\iint\psi\hat{H}\psi dV_1dV_2=Z_{eff}^2-2ZZ_{eff}+\frac{5}{8}Z_{eff}$$

作为 Z_{eff} 的函数，这个表式当 $Z_{eff}=Z-\frac{5}{16}$ 时具有极小值．它所对应的能量值为

$$E=-\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2,$$

对氦原子，上式给出 $-E=2.85$．

要注意的是，具有以上 Z_{eff} 值的波函数(1)，不但对具有(1)式形状的所有函数讲来是最佳的，而且对只依赖于 r_1+r_2 的各种函数讲来也是最佳的．

§ 70. 托马斯-费密方程

用自洽场法对原子中的电荷分布及场进行数值计算，是一件极其繁重的工作，尤其是对复杂原子。但是，对复杂原子我们有另一种近似方法，这个方法的优点是简单；但它的结果显然要比自洽场法的精度差很多.

这个方法①所依据的事实是这样的，在拥有大量电子的复杂原子中，大多数的电子具有比较大的主量子数，这样的条件下，可以应用准经典近似．因此，可以对其中的单电子态应用“相格”(§ 48)的概念.

处于物理空间 dV 体积元内动量值小于 p 的电子，对应的相空间体积等于 $\frac{4}{3}\pi p^3 dV$．这个体积中的“相格”，亦即可能态的数目，等于② $4\pi p^3 dV/3(2\pi)^3$，这些态中的电子数在任何时刻都不能超过下列数值：

$$2\frac{4\pi p^3}{3(2\pi)^3}dV=\frac{p^3}{3\pi^2}dV$$

(每一“相格”中只能装进自旋相反的两个电子)．在基态原子中，每一个 dV 体积元内的电子必须填满(相空间内的)动量值从零直到某一极大值 p_0 为止的相格．此时，电子动能在每一点都取尽可能小的数值．如果把 dV 体积元内的电子数写成 ndV (n 为电子数密度)，那末，各点处电子动量的极大值 p_0 与 n 的关系为

$$\frac{p_0^3}{3\pi^2}=n.$$

在电子密度为 n 的地方，一个电子的最大动能值因而等于

---

① E. Fermi 和 L. Thomas, 1927.

② 本节采用原子单位制.

$$\frac{p_0^2}{2}=\frac{1}{2}(3\pi^2n)^{2/3}. \tag{70.1}$$

其次，设 $\varphi(r)$ 为静电势，假定它在无穷远处等于零. 电子的总能量为$\frac{1}{2}p^2-\varphi$. 显然，每个电子的总能量一定等于负值，否则它会运动到无穷远处去. 我们用 $-\varphi_0$ 代表每点处电子总能量的极大值，φ_0 是一个正的常数；如果 φ_0 不是常数的话，电子就会从 φ_0 较小之处运动到 φ_0 较大之处. 因此我们可写出

$$\frac{p_0^2}{2}=\varphi-\varphi_0, \tag{70.2}$$

把(70.1)和(70.2)式等同起来，即得

$$n=[2(\varphi-\varphi_0)]^{3/2}\frac{1}{3\pi^2}, \tag{70.3}$$

这就是原子内各点处的电子密度与势能的关系式.

$\varphi=\varphi_0$时，密度 n 等于零；在 $\varphi<\varphi_0$ 的整个区域内，显然也应令 n 等于零，否则(70.2)式将会给出负的动能极大值. 因此，方程式 $\varphi=\varphi_0$ 确定了原子的边界. 但是，在总电荷为零的球对称电荷分布的外面并不存在场. 因此在中性原子的边界上应该有 $\varphi=0$. 由此得出结论，对中性原子讲来，φ_0 常数一定要等于零. 反之，离子的 φ_0 常数并不等于零.

下面我们考虑中性原子，因而令 $\varphi_0=0$. 根据静电学中的泊松方程，我们有 $\triangle\varphi=4\pi n$；把(70.3)式代入这个式子，即得托马斯-费密方法的基本方程：

$$\triangle\varphi=\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{3/2}. \tag{70.4}$$

基态原子的电场分布是由上式的球对称解确定的，这个解应该满足以下的边界条件：$r\to 0$时，φ 必须变成核库伦场，即 $\varphi r\to Z$；而当 $r\to\infty$ 时，必须有 $\varphi r\to 0$. 引进下式定义的新变量 x 代替

变量 r:

$$r = xbZ^{-1/3}, \quad b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} = 0.885, \tag{70.5}$$

并引进下列新的未知函数①χ代替 φ:

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) = \frac{Z^{4/3}}{b}\frac{\chi(x)}{x}, \tag{70.6}$$

我们得到方程式

$$x^{1/2}\frac{d^2\chi}{dx^2} = \chi^{3/2}, \tag{70.7}$$

其边界条件为 $x=0$ 时 $\chi=1$ 以及 $x=\infty$ 时 $\chi=0$. 这个方程不再含有任何参量，因而定义出一个普适的$\chi(x)$函数. 表 2 给出了(70.7)式数值积分后所得的χ 函数值. $\chi(x)$函数是递减的, 并且只在无穷远处等于零②. 换句话说，托马斯-费密模型中的原子并不存在边界, 形式上延伸到无穷远处.

导数$\chi'(r)$在 $r=0$ 处的值等于$\chi'(0)=-1.59$. 因此当 $x\to 0$ 时 $\chi(x)$函数具有 $\chi\cong 1-1.59x$ 的形式, 相应的势 $\varphi(r)$为:

$$\varphi(r) \cong \frac{Z}{r} - 1.80Z^{4/3}. \tag{70.8}$$

第一项是核场的势，第二项是电子在原点的势(普遍单位制中为 $-1.80me^3\hbar^{-2}Z^{4/3}$). 把(70.6)代入(70.3)中，可得电子密度的下列表式:

$$n = Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right), \quad f(x) = \frac{32}{9\pi^3}\left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \tag{70.9}$$

---

① 普通单位制中,

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{0.885}\frac{me^2}{\hbar^2}\right).$$

② 方程(70.7)具有一个精确解 $\chi(x)=144x^{-3}$, 它在无穷远处等于零, 但是不满足 $x=0$ 处的边界条件. 它可以当作 $\chi(x)$函数在 x 值很大时的一个渐近式. 这个表式只有当 x 值很大时才能给出很好的精确值, 可是, 托马斯-费密方程在远距离处一般讲来不再适用(见后).

表 2　χ(x) 函数的值

x	χ(x)	x	χ(x)	x	χ(x)
0.00	1.000	1.4	0.333	6	0.0594
0.02	0.972	1.6	0.298	7	0.0461
0.04	0.947	1.8	0.268	8	0.0366
0.06	0.924	2.0	0.243	9	0.0296
0.08	0.902	2.2	0.221	10	0.0243
0.10	0.882	2.4	0.202	11	0.0202
0.2	0.793	2.6	0.183	12	0.0171
0.3	0.721	2.8	0.170	13	0.0145
0.4	0.660	3.0	0.157	14	0.0125
0.5	0.607	3.2	0.145	15	0.0108
0.6	0.561	3.4	0.134	20	0.0058
0.7	0.521	3.6	0.125	25	0.0035
0.8	0.485	3.8	0.116	30	0.0023
0.9	0.453	4.0	0.108	40	0.0011
1.0	0.424	4.5	0.0919	50	0.00063
1.2	0.374	5.0	0.0788	60	0.00039

我们看到，按托马斯-费密模型，不同原子中的电荷密度分布是相似的，并以 $Z^{-1/3}$ 为特征长度（在普通单位制中为 $\hbar^2/me^2Z^{1/3}$，即玻尔半径除以 $Z^{1/3}$）．如果以原子单位量度距离，那么，电子密度达到最大值的那个距离对所有的 Z 都是一样的．因此可以这样说，原子序为 Z 的原子中大多数的电子与原子核的距离约为 $Z^{-1/3}$ 的数量级．数值计算表明，原子中电子总电荷的一半处于半径为 $1.33Z^{-1/3}$ 的球内．

同样的考虑表明，原子中电子的平均速度（与能量的平方根同一数量级）约为 $Z^{2/3}$ 的数量级．

托马斯-费密方程在远离原子核以及靠近原子核处都不能适用．它在近距离处的适用范围，由不等式(49.12)所限制；距离更小时，准经典近似在核库伦场内不再成立．令(49.12)式中的 $\alpha=Z$，

我们求得距离 r 的下限为 $1/Z$. 在复杂原子中，当 r 很大时准经典近似也不能成立. 容易证明，当 $r\sim1$ 时，电子的德布罗意波长与距离本身成为同一数量级，准经典条件无疑遭到破坏. 这一点，由估计(70.2)、(70.4)式各项之值可以确信；实际上，由于(70.4)式不含 Z，这个结论无需计算就能明显看出来. 由此可见，托马斯-费密方程的适用范围，局限在大于 $1/Z$ 和小于 1 的距离内. 然而在复杂原子中，绝大多数的电子实际上都是处于这个适用范围内.

后一种情况表明，托马斯-费密模型中原子的"外边界"位于 $r\sim1$ 处，也就是原子的线度并不依赖于 Z. 与此相应，外电子的能量亦即原子的电离势也与 Z 无关①.

藉助于托马斯-费密方法，可以算出总的电离能 E，E 即移掉中性原子内全部电子所必需的能量. 为此目的，我们有必要算出具有托马斯-费密分布的原子内电荷的静电能；我们所求的总能量等于这个静电能的一半，因为按库伦定律作用的多粒子系统中，它的平均动能等于平均势能的 $-1/2$(根据维里定理，见《力学》，§10). E 和 Z 的依赖关系可以根据以下的简单考虑事先确定：在电荷为 Z 的核场内运动的 Z 个电子，在与核的平均距离为 $Z^{-1/3}$ 处的静电能，与 $Z\times Z/Z^{-1/3}=Z^{7/3}$ 成正比. 数值计算的结果为 $E=20.8Z^{7/3}$ 电子伏. 这个对 Z 的依赖关系与实验数据很符合；可是系数的经验值接近于 16.

我们已经提到过，常数 φ_0 取不等于零的正值时对应于电离原子. 如果我们通过 $\varphi-\varphi_0=Z\chi/r$ 来定义 χ 函数，所得的 χ 方程就和原先的(70.7)式相同. 但是，我们现在感兴趣的不是在无穷远处等于零的中性原子那样的解，而是在有限值 $x=x_0$ 处等于零的

① 当然，这个模型不能反映元素周期表内出现的原子线度及其电离势对 Z 的周期性依赖关系. 此外，经验数据还表明，当 Z 增大时，原子线度缓慢而稳定地增长，同时电离势减小.

解；这样的解，对任意一个 x_0 值讲来，都是存在的．在 $x=x_0$ 点处，电荷密度和 χ 一起等于零，但是势能仍保持有限值．x_0 值可按以下方式与电离度相联系．按照高斯定理，半径为 r 的球内的总电荷等于 $-r^2\dfrac{\partial\varphi}{\partial r}=Z[\chi(x)-x\chi'(x)]$．把 $x=x_0$ 代入上式，即得离子的总电荷 z；由于 $\chi(x_0)=0$，故

$$z=-Zx_0\chi'(x_0). \tag{70.10}$$

图 23 中的粗长曲线代表中性原子的 $\chi(x)$ 曲线；这条曲线的下面是两条电离度不同的离子的曲线．图中的 z/Z 值等于 $x=x_0$ 处曲线的切线在纵轴上的截距．

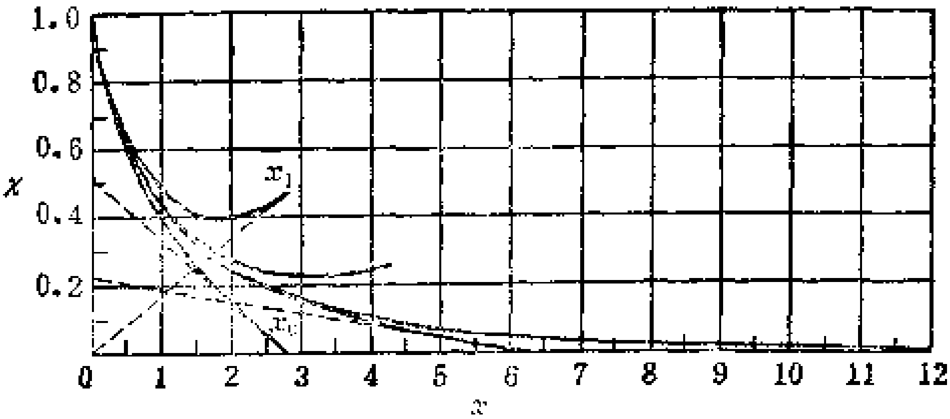


图 23

(70.7)式尚有任何处都不等于零的解；这些解在无穷远处是发散的．它可看作对应于负的 φ_0 常数值．图 23 中也画出了两条这样的 $\chi(x)$ 曲线；它们位于中性原子的曲线之上．在曲线的 $x=x_1$ 点处我们有

$$\chi(x_1)-x_1\chi'(x_1)=0, \tag{70.11}$$

在 $x<x_1$ 的球内总电荷等于零(在图上，这一点显然就是切线通过原点的那个点)．如果在 x_1 点处把曲线截断，我们就定义了一个界面电荷密度不等于零的中性原子的 $\chi(x)$．在物理上，这相当于束缚在某一给定有限体积内的"压缩"原子[①]．

① 这种方法对研究高度压缩物质的物态方程可能有用处．

托马斯-费密方程没有计及电子间的交换作用．这种作用的效应要比 $Z^{-2/3}$ 小一个数量级．因此，在托马斯-费密方法中计及交换作用时，还需同时计及这一数量级的其它各种效应．①

例　　题

试求托马斯-费密模型的中性原子中电子间静电作用能量与电子和核相互作用能量间的关系．

解．电子所产生的场势 φ_e 可以从总势 φ 中减去核势 Z/r 而得到．因此，电子间的相互作用能量为

$$U_{ee}=-\frac{1}{2}\int\varphi_e n dV=\frac{Z}{2}\int\frac{n}{r}dV-\frac{1}{2}\int\varphi n dV$$

$$=\frac{Z}{2}\int\frac{n}{r}dV-\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{4}\int n^{5/3}dV.$$

［我们已用(70.3)式以 n 表达 φ］．另一方面，电子与核的相互作用能 U_{en} 和它们的动能 T 等于

$$U_{en}=-Z\int\frac{n}{r}dV,$$

$$T=2\iint_0^{p_0}\frac{p^2}{2}4\pi p^2dpdV=\frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\int n^{5/3}dV,$$

把这些表式与前式比较，得关系式

$$U_{ee}=-\frac{1}{2}U_{en}-\frac{5}{6}T.$$

同时．按照维里定理(见《力学》§10)，对按库伦定律相互作用的多粒子系统而言，我们有 $2T=-U=-U_{en}-U_{ee}$．结果得

$$U_{ee}=-\frac{1}{7}U_{en}.$$

§71．近核处的外电子波函数

我们已经看到，根据托马斯-费密模型，复杂原子(Z 很大)中

---

① 这已由 А. С. Компанейц, Е. С. Павловский, (ЖЭТФ 31, 927, 1956) 和 Д. А. Киржниц(ЖЭТФ 32, 115, 1957)作出．

的外电子主要处于离核 $r\sim1$ 的距离处①. 但是，原子的若干性质主要取决于原子核附近的电子密度；我们将在 § 72 和 § 120 中考虑这些性质. 为了确定这个密度的数量级，我们来追究 r 从远距离 $(r\sim1)$ 变到近距离时，原子内电子波函数 $\psi(r)$ 的变化.

在 $r\sim1$ 的区域内，核场受到其余电子的屏蔽，因而势能

$$U(r)\sim\frac{1}{r}\sim1.$$

这个场内电子能级的能量值 $E\sim1$. 在电荷为 Z 的场内，当距离具有玻尔半径的数量级 $r\sim\frac{1}{Z}$ 时，核场可以看成是未屏蔽的：$U=-\frac{Z}{r}$. 在过渡区域 $1/Z\ll r\ll1$ 内，势能 $|U|$ 已比电子能量 E 大很多，并且条件

$$\frac{d}{dr}\frac{1}{p}\sim\frac{d}{dr}\frac{1}{\sqrt{|U|}}\ll1$$

(p 为动量)得以满足，因此电子的运动是准经典的. 球对称的准经典波函数为

$$|\psi(r)|\sim\frac{1}{r\sqrt{p}}\sim\frac{1}{r|U|^{1/4}},\quad\left(\frac{1}{Z}\ll r\ll1\text{时}\right)\tag{71.1}$$

式中系数的数量级(~1)是由 $r\sim1$ 时 $\psi\sim1$ 的波函数"衔接"条件确定的.

$r\sim1/Z$ 时，根据(71.1)式(把 $U=-Z/r$ 代入式中)的数量级，即得近核处的波函数值：②

$$\psi\left(\frac{1}{Z}\right)\sim\sqrt{Z},\tag{71.2}$$

---

① 在这一节内，我们采用原子单位.

② 为了求出此式中的系数(当 $r\sim1$ 区域内的波函数为已知时)，尚须利用 $r\lesssim1/Z$ 区域内的(36.25)式.

根据镁力场内的波函数一般性质(§ 32)，当距离进一步减小时，$\psi(r)$或者在数量级上保持为常数(对 s 电子)，或者开始减小(当 $l\neq 0$ 时).

电子处于 $r\lesssim\frac{1}{Z}$区域内的几率为

$$w\sim|\psi|^2r^3\sim\frac{1}{Z^2}. \tag{71.3}$$

当然，(71.2)，(71.3)式只确定了这些量随 Z 值的增大而作出的系统性变化，并没有计及从一个元素过渡到下一个元素时的非系统性变化.

§ 72. 原子能级的精细结构

关于电子相对论性相互作用的公式推导，属于本教程下一卷的内容(见第四卷，§ 33 和 § 83). 这里只把与原子谱项有关的效应作一些一般介绍. 我们发现，原子哈密顿量中的相对论项可以分成两类，其中的一类含有粒子自旋算符的线性项，另一类则包含它的二次项. 前一类相当于电子轨道运动和它的自旋间的相互作用(称为**自旋轨道作用**)、后一类相当于电子自旋间的相互作用(**自旋-自旋作用**). 这两类相互作用，相对于 v/c 而言(电子速度与光速之比)，具有相同的数量级(二级的)；但在实际上，自旋轨道作用在重原子中远超过自旋-自旋作用. 这是因为自旋轨道作用随着原子序 Z 的增大而迅速增大，然而自旋间作用基本上不依赖于 Z (见后).

自旋轨道作用的算符形式为

$$\hat{V}_{sl}=\sum_a \hat{\mathbf{A}}_a\cdot\hat{\mathbf{s}}_a \tag{72.1}$$

$\left(\sum_a\text{是对原子中的所有电子求和}\right)$，式中的 $\hat{\mathbf{s}}_a$ 是电子自旋算符，$\hat{\mathbf{A}}_a$

是某种“轨道”算符，也就是作用在坐标函数上的一个算符. 在自洽场近似中，$\hat{\mathbf{A}}_a$算符与电子轨道角动量算符$\hat{\mathbf{l}}_a$成正比，此时可把$\hat{V}_{sl}$写成

$$\hat{V}_{sl}=\sum \alpha_a \hat{\mathbf{l}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_a, \tag{72.2}$$

求和式中的系数可以通过自洽场中的电子势能$U(r)$表成如下的形式：

$$\alpha_a=\frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_a}\frac{dU(r_a)}{dr_a}. \tag{72.3}$$

由于$|U(r)|$随r的增大而减小，所有的$\alpha_a>0$.

把相互作用(72.1)看作微扰时，为了计算其能量，我们必须把它对未扰态求平均. 这个能量的主要贡献此时来自近核区内，对电荷为Ze的核，这个区域的距离具有玻尔半径($\sim\hbar^2/Zme^2$)的数量级. 在这区域内，核场几乎不受屏蔽，因而势能为

$$U(r)\sim Ze^2/r\sim Z^2me^4/\hbar^2,$$

于是

$$\alpha\sim\frac{\hbar^2U}{m^2c^2r^2}\sim Z^4\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2\frac{me^4}{\hbar^2},$$

上式乘以核附近发现电子的几率w即得α的平均值. 按照(71.3) $w\sim Z^{-2}$，因此最后求得电子的自旋轨道相互作用能为

$$\bar{\alpha}\sim\left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2\frac{me^4}{\hbar^2},$$

这就是说 它和原子内的外电子的基本能量($\sim me^4/\hbar^2$)相差一个$(Ze^2/\hbar c)^2$因子. 这个因子随着原子序的增长而迅速增长，在重原子内达到1的数量级.

算符(72.2)对电子未扰态的具体平均是分两步进行的. 第一步，先对总角动量和总自旋的绝对值给定为L和S但其方向不确定的那些电子态求平均. $\hat{V}_{sl}$经过这样的平均以后还是一个算符，

但是这个算符现在不是通过单个电子的算符表达出来，只能通过标志整个原子的算符表达出来．这些算符就是 $\hat{\mathbf{L}}$ 和 $\hat{\mathbf{S}}$．我们把经过平均以后的自旋轨道作用算符记作 $\hat{V}_{SL}$．它对 $\hat{\mathbf{S}}$ 呈线性，具有下列形式：

$$\hat{V}_{SL}=A\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}, \tag{72.4}$$

式中的 A 是标志所给(未分裂)谱项的一个常数，亦即依赖于 S 和 L 但和原子总角动量 J 无关的一个常数①．

为了算出简并能级(具有给定的 S 和 L 值)的分裂值，必须求解算符(72.4)的矩阵元所组成的久期方程．但在目前情况下，我们早已知道了使 V_{SL} 矩阵呈对角形式的正确零级近似波函数．这就是总角动量 J 具有定值的状态波函数．对这样的态求平均，相当于把 $\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}$ 算符换成它的本征值，根据普遍公式(31.2)，这个本征值等于

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}=\frac{1}{2}[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)].$$

由于 L 和 S 值对一个多重线的各个组分讲来都是一样的，我们所关心的又只是它们的相对位置，因此，可把多重分裂的能量写成以下形式：

$$\frac{1}{2}AJ(J+1), \tag{72.5}$$

两个相邻组分(量子数为 J 和 $J-1$ 的组分)的间距因而为

---

① 为了弄清这个算符的含义，我们注意到，量子力学中的平均化相当于取某个合适的对角矩阵元．部分平均化相当于取一组矩阵元，这些矩阵元对描述系统状态的一部分量子数讲来是对角的．例如，在目前情形下，算符(72.2)的平均相当于构造一个矩阵，它由矩阵元 $\langle nM_L'M_S'|V_{sl}|nM_LM_S\rangle$ 所组成，其中 M_L, M_L' 和 M_S, M_S' 具有各种可能的数值，但对其余量子数（我们用 n 代表这组量子数）则是对角的．与此相应，(72.4) 中的 $\hat{\mathbf{S}}$ 和 $\hat{\mathbf{L}}$ 算符可以看作矩阵 $\langle M_S'|\mathbf{S}|M_S\rangle$ 和 $\langle M_L'|\mathbf{L}|M_L\rangle$，其矩阵元已由(27.13)式给出．在以后的某些处理中，同样需要这种分步平均化的手段．

$$\Delta E_{J,J-1}=AJ, \tag{72.6}$$

这个公式称为**朗德间距定则**(1923).

常数 A 可以是正的，也可以是负的. $A>0$ 时，多重能级的最低组分具有最小的 J 值，即 $J=|L-S|$；这样的多重线称为**正多重线**. 如果 $A<0$，多重线的最低组分则为 $J=L+S$ 的能级；这样的多重线称为**倒多重线**.

如果一个原子只有一个未满壳层，对这种原子的基态讲来，容易确定 A 的符号. 如果这个未满壳层中所装的电子数没有超过一半，则按洪德定则(§ 67)，其中所装的 n 个电子的自旋相互平行，使得总自旋具有最大可能值 $S=n/2$. 把 $\mathbf{s}_a=\mathbf{S}/n$ 代入(72.2)并把 α_a(对同一壳层内的所有电子讲来，α_a 是相同的)移到求和号外，即得

$$\hat{V}_{SL}=\frac{\alpha}{2S}\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}},$$

亦即 $A=\alpha/2S>0$. 如果该壳层填充过半，则在(72.2)式中事先加进一个对空位(未满壳层中的空穴)求和之项，随即把它减去. 由于满壳层的 $V_{sl}=0$，结果使 $\hat{V}_{sl}$ 算符具有只对空穴求和的形式

$$\hat{V}_{sl}=-\Sigma\alpha_a\hat{\mathbf{l}}_a\cdot\hat{\mathbf{s}}_a,$$

原子的总自旋和总轨道角动量变成 $\mathbf{S}=-\sum\limits_a\hat{\mathbf{s}}_a$ 和 $\mathbf{L}=-\Sigma\mathbf{l}_a$. 再用以前的方法，即得 $A=-\alpha/2S$，即 $A<0$.

根据以上的分析，对于只含一个未满壳层的原子讲来，可以得出一个简单的规则，用以给出该原子的基态 J 值. 如果这个未满壳层中的电子数没有超过该壳层所能容纳的最大电子数的一半，则 $J=|L-S|$；如果该壳层超过了半满，则 $J=L+S$.

我们早已指出过，自旋-自旋作用不同于自旋轨道作用，它基本上不依赖于 Z. 它是电子间的一种直接作用，显然不会包含

核场.

对自旋-自旋作用算符求平均，与(72.4)式相类似，得到的表式将是 $\hat{\mathbf{S}}$ 的二次式. $\hat{\mathbf{S}}^2$ 和 $(\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}})^2$ 都是 $\hat{\mathbf{S}}$ 的二次式. 前者的本征值与 J 无关，不会给出谱项的分裂. 因此，可把它略去，而写成

$$\hat{V}_{SS}=B(\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}})^2. \tag{72.7}$$

其中的 B 是一个常数. 这个算符的本征值中含有与 J 无关的项，以及与 $J(J+1)$ 成正比的项，最后，还有与 $J^2(J+1)^2$ 成正比的一项. 其中的第一项并不引起分裂，我们不感兴趣；第二项可以包括在(72.5)式内，只是改变了一下常数 A. 最后，第三项给出的能量为

$$\frac{1}{4}BJ^2(J+1)^2. \tag{72.8}$$

§66—§67 中讨论的原子能级构造方案，是以下列假定为基础的，即把电子的轨道角动量相加成为原子的总轨道角动量 L，并把它们的自旋相加成为总自旋 S. 我们早已指出过，这种做法，只有当相对论效应很小时才是合理的；更确切地说，精细结构的间距必须远小于 L 和 S 值不同的那些能级之间的间距. 这样的近似，称为**罗素-桑德斯**情形①，也称为“**LS 耦合**”.

但在实际上，这种近似的适用范围是有限的. 轻原子的能级是按 LS 耦合排列的，但当原子序增大时，原子中的相对论相互作用增强起来，罗素-桑德斯近似就变得不适用了②. 还应注意的是，这种近似特别不适用于高激发的能级，此时，原子中的一个电子处于 n 值很大的态中，从而基本上远离原子核（§68）. 这个电子和

① H. N. Russell, F. A. Saunders, 1925.

② 但是必须指出，尽管描述这个耦合方式的定量公式不适用了，但按这种耦合方案给出的能级分类，对较重的原子特别是对它的那些最低态（包括基态）而言，仍可能有意义.

其它运动电子间的静电作用比较弱；可是，"原子实"中的相对论相互作用并不因此减小。

在相反的极端情形下，相对论作用远超过静电作用(更精确地说，远超过依赖于L和S的那部分能量)。这个时候，我们不能把轨道角动量和自旋分开来处理，因为它们不再守恒。每个单电子用它的总角动量j来标志，由j相加成为原子的总角动量J。原子能级的这种构造方式称为"jj耦合"。实际上，我们并没有在纯态中碰到过jj耦合，但是介于LS和jj耦合之间的各种耦合方式，曾在极重原子的能级中观测到①。

还有一种独特的耦合方式，曾在某些高激发态中观测到。此时的"原子实"仍可处于罗素-桑德斯态中，也就是以L和S值为标志的态中，但是它与高激发电子间的耦合则是jj型的；其原因仍是由于这个电子的静电作用比较弱。

氢原子能级的精细结构具有某些特殊性。它将在本教程的第四卷中作出精确计算(第四卷，§34)。这里只须指出，当主量子数n给定后，能量只与电子的总角动量j有关。因此，它的能级简并度并没有完全消除掉；对一个具有给定n和j值的能级讲来，就有轨道角动量为$l=j\pm1/2$的两个态(除非j值等于$n-\frac{1}{2}$，这是n给定后的最大j值)。例如，$n=3$的能级分裂成为三个能级，其中的$s_{\frac{1}{2}}$，$p_{\frac{1}{2}}$态属于一个能级，$p_{\frac{3}{2}}$和$d_{\frac{3}{2}}$态属于另一个能级，$d_{\frac{5}{2}}$则属于第三个能级。

§73. 门捷列夫元素周期系

元素按原子序的递增次序排列以后，呈现出性质上的周期性

① 关于各种耦合方案及其定量方面的问题，详见下书：E. U. Condon, G. H. Shortley; The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1935.

变化①，要阐明这种变化的本质，必须研究原子的各个电子壳层逐步被填充时的特点．周期系的理论是由玻尔②提出的．

从一个原子过渡到下一个原子时，电荷增加1，并有一个电子添入壳层中．初想起来，每个相继添入的电子，它的结合能似应随原子序的增大而逐渐递增．但实际变化却完全不是这样．

基态氢原子中，只有一个处于 $1s$ 态的电子．下一个元素氦的原子中，添加了另一个 $1s$ 电子，可是氦原子内每个 $1s$ 电子的结合能要比氢原子内的电子结合能大很多．这是一种自然的结果，因为氢原子内电子所处的场不同于添加到 He^+ 离子内的一个电子所处的场．这两个场在远距处近似地相同，但在近核处，$Z=2$ 的 He^+ 离子场则比 $Z=1$ 的氢核场强得多．在锂原子 $(Z=3)$ 中，第三个电子只能填入 $2s$ 态，因为 $1s$ 态中不可能同时存在两个以上的电子．对一个给定的 Z 值而言，$2s$ 能级高于 $1s$ 能级；但这两个能级都随核电荷的增加而下降．但从 $Z=2$ 过渡到 $Z=3$ 时，前一种效应是主要的，所以 Li 原子中第三个电子的结合能远小于氦原子中电子的结合能．再往下，从 Be$(Z=4)$ 原子到 Ne$(Z=10)$ 原子，先填入一个 $2s$ 电子，再陆续填入 6 个 $2p$ 电子．这些电子的结合能，由于核电荷的增大而平均地增大．再下一个电子的添入，轮到 Na$(Z=11)$ 原子，它只能填到 $3s$ 态，由于这个填入更高壳层内的效应要大于核电荷增大的效应，所以结合能再次显著地下降．

电子壳层的上述填充图象反映了各元素构成的整个系列的特征．全部电子态可以分成若干个依次被填充的组，当每组中的各态依次被填充时，结合能平均地增大，但当轮到下一组的态开始被填充时，结合能又显著地下降．图 24 是用光谱学数据绘出的元素电离势；这些电离势确定了一个元素过渡到下一个元素时所填入

① Д. И. Менделеев 1869.

② N. Bohr 1922.

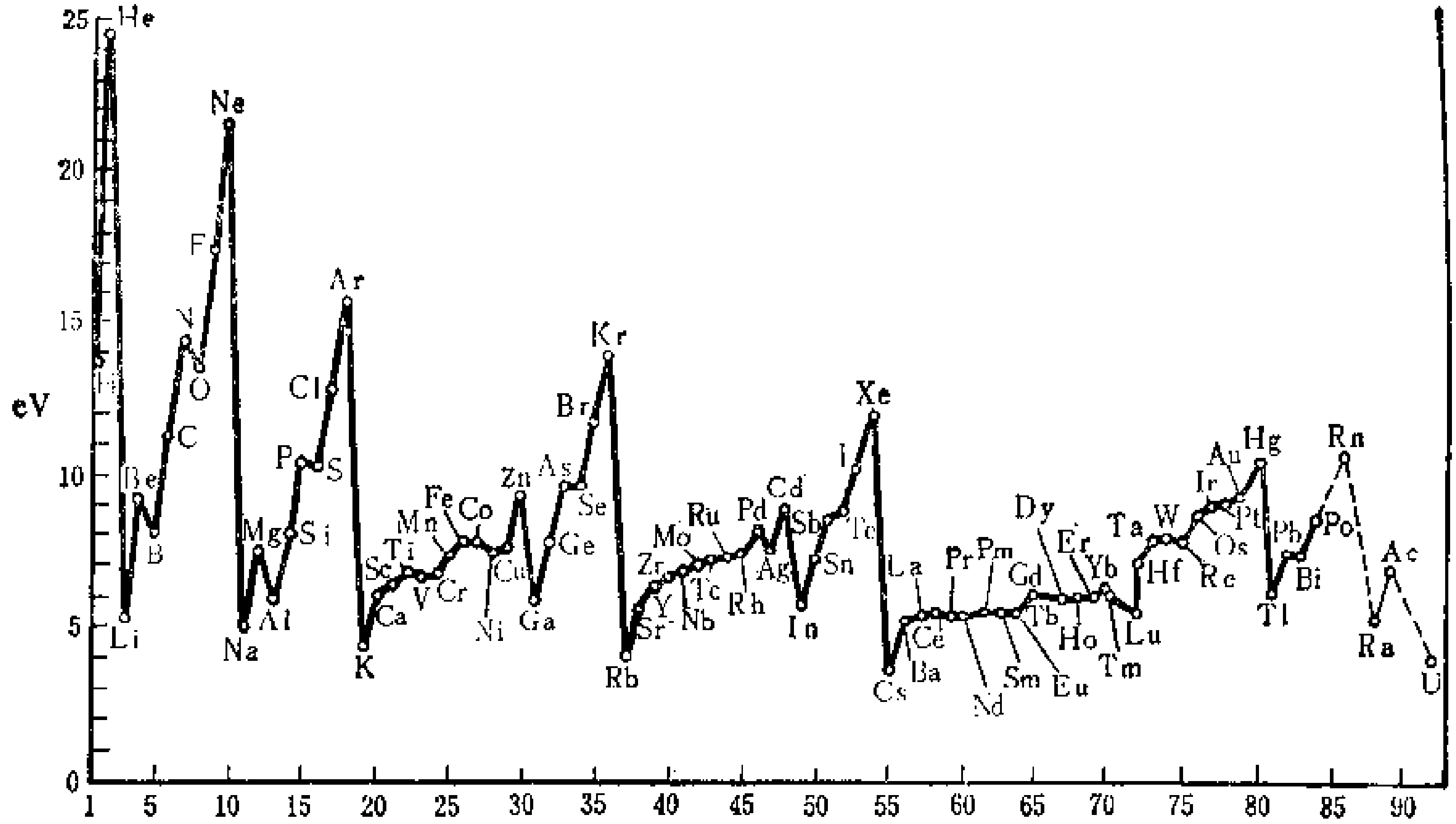

eV
25
20
15
10
5
0
1
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
Rn
Ra
Ac
U

图 24

电子的结合能.

各种不同的态按下列方式分成若干个依次被填充的组:

$$
\left.\begin{array}{ll}
1s \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & 2\text{个电子}\\
2s,\ 2p \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & 8\text{个电子}\\
3s,\ 3p \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & 8\text{个电子}\\
4s, 3d, 4p \cdots\cdots\cdots\cdots & 18\text{个电子}\\
5s, 4d, 5p \cdots\cdots\cdots\cdots & 18\text{个电子}\\
6s, 4f,\ 5d,\ 6p \cdots\cdots\cdots & 32\text{个电子}\\
7s, 6d, 5f \cdots\cdots\cdots\cdots &
\end{array}\right\} \qquad (73.1)
$$

第一组在H和He内填充完毕；第二组和第三组的填充相当于周期表中的前两个(短)周期，每个周期含有8个元素．随后是两个长周期，每个周期含有18个元素，还有一个包括稀土元素在内的长周期，共含32个元素．最后一组的态对自然界的现有元素(以及人造的超铀元素)讲来还未被填满.

为了理解每组的态被填满时元素性质上的变化，指出d和f态不同于s和p态的下列特性是十分重要的．对重原子内的一个电子讲来，辏力场(由静电场及离心场相加而成)的有效势能曲线，在原点附近有一个急剧的近乎垂直的下降，降到某一很深的极小值后，再回升起来，然后渐近地趋于零．对于s态和p态，这些曲线的上升部分彼此靠得很近．这就表明，这些态中的电子与原子核的距离差不多相等．反之，d态特别是f态的曲线要向左移得很多；这些曲线所确定的"经典通区"，比具有同一电子总能量的各s态和p态更为靠近原子核．换句话说，d态和f态的电子，大体上要比s态和p态的电子更加靠近原子核.

原子的许多性质(包括元素的化学性质，见§81)主要取决于电子壳层的外壳层．从这一点讲来，d态和f态的上述特点是非常重要的．例如，当$4f$态开始填充时(见下面的稀土元素)，新添入

的电子要比先填入的电子更加靠近原子核，结果，使这些新添电子对元素的化学性质差不多不发生影响，所有的稀土元素就有十分相似的化学性质.

含有闭合 d 壳层和闭合 f 壳层（或者完全不含这些壳层）的元素，称为**主族元素**；d 和 f 态正在填充中的元素称为**过渡族元素**. 我们最好把这两族元素分开来考虑.

先考虑主族元素. 氢和氦具有下列基态

$$_1\mathrm{H}:\ 1s\,{}^2S_{1/2},\quad {}_2\mathrm{He}:\ 1s^2\,{}^1S_0$$

（化学符号左下角的数字代表原子序）. 其余主族元素的电子组态见表 3.

表 3. 主族元素中原子的电子组态

	s	s²	s²p	s²p²	s²p³	s²p⁴	s²p⁵	s²p⁶	
n = 2	$_3$Li	$_4$Be	$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F	$_{10}$Ne	1s²
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg	$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl	$_{18}$Ar	2s² 2p⁶
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca							3s² 3p⁶
4	$_{29}$Cu	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr	3d¹⁰
5	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr							4s² 4p⁶
5	$_{47}$Ag	$_{48}$Cd	$_{49}$In	$_{50}$Sn	$_{51}$Sb	$_{52}$Te	$_{53}$I	$_{54}$Xe	4d¹⁰
6	$_{55}$Cs	$_{56}$Ba							5s² 5p⁶
6	$_{79}$Au	$_{80}$Hg	$_{81}$Tl	$_{82}$Pb	$_{83}$Bi	$_{84}$Po	$_{85}$At	$_{86}$Rn	4f¹⁴5d¹⁰
7	$_{87}$Fr	$_{88}$Ra							6s² 6p⁶
	${}^2S_{\frac{1}{2}}$	${}^1S_0$	${}^2P_{\frac{1}{2}}$	${}^3P_0$	${}^4S_{3/2}$	${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$	${}^1S_0$	

每个原子的闭合壳层见表中该行及以上各行的右端. 它的未满壳层的电子组态见同列之首，这些态中电子的主量子数见同行的左端. 整个原子的基态见表底. 例如，铝原子的电子组态为 $1s^22s^2 2p^63s^23p\,{}^2P_{1/2}$.

基态原子的 L 和 S 值可按洪德定则（§67）确定（电子的组态为已知），J 值则按 §72 中指出的规则确定.

惰性气体的原子(He, Ne, A, Kr, Xe, Rn)在表中占有特殊的地位：每个原子正好是把(73.1)中列举的一个组态完全填满。它们的电子组态具有异常的稳定性(它们的电离势在其所属的系内都是最大的)。这就产生了这些元素的化学惰性。

我们看到，主族元素中不同态的填充次序是极有规则的：对每一个主量子数 n 而言，总是先填 s 态再填 p 态。这些元素的离子的电子组态也是很有规则的(直到把 d 或 f 壳层中的电子电离掉为止)：每个离子具有和前一个原子相应的组态。例如，Mg^{+} 离子具有 Na 原子的组态，Mg^{++} 离子具有 Ne 原子的组态。

现在来考虑过渡族元素。$3d$，$4d$，$5d$ 壳层正在填充中的元素分别称为铁族，钯族和铂族元素。表 4 中列出了这几族元素的电子组态及原子谱项，它们是从光谱学数据得知的。由表 4 可知，d 壳层的填充要比主族元素中 s 和 p 壳层的填充不规则得很多。表中有一个主要特征是 s 态和 d 态间的"竞争"现象。这表现于下列事实，当 p 增加时，往往不按正规次序填成 $d^p s^2$ 组态，而出现 $d^{p+1}s$ 型或 d^{p+2} 型的组态。例如，铁族元素中，Cr 原子的组态是 $3d^5 4s$ 而不是 $3d^4 4s^2$；在含有 8 个 d 电子的 Ni 之后，立刻是 d

表 4. 铁族，钯族和铂族元素中原子的电子组态

铁　族

	$_{21}$SC	$_{22}$Ti	$_{23}$V	$_{24}$Cr	$_{25}$Mn	$_{26}$Fe	$_{27}$Co	$_{28}$Ni
Ar 壳层＋	$3d4s^2$ $^2D_{3/2}$	$3d^2 4s^2$ $^3F_2$	$3d^3 4s^2$ $^4F_{3/2}$	$3d^5 4s$ $^7S_3$	$3d^5 4s^2$ $^6S_{5/2}$	$3d^6 4s^2$ $^5D_4$	$3d^7 4s^2$ $^4F_{9/2}$	$3d^8 4s^2$ $^3F_4$

钯　族

	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc	$_{44}$Ru	$_{45}$Rh	$_{46}$Pd
Kr 壳层＋	$4d5s^2$ $^2D_{3/2}$	$4d^2 5s^2$ $^3F_2$	$4d^4 5s$ $^6D_{1/2}$	$4d^5 5s$ $^7S_3$	$4d^5 5s^2$ $^6S_{5/2}$	$4d^7 5s$ $^5F_5$	$4d^8 5s$ $^4F_{9/2}$	$4d^{10}$ $^1S_0$

铂　族

Xe 壳层＋	$_{57}$La							
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$							
Xe壳层$+4f^{14}+$	$_{71}$La	$_{72}$Hf	$_{73}$Ta	$_{74}$W	$_{75}$Re	$_{76}$Os	$_{77}$Ir	$_{78}$Pt
	$5d6s^2$ $^2D_{3/2}$	$5d^26s^2$ $^3F_2$	$5d^36s^2$ $^4F_{3/2}$	$5d^46s^2$ $^5D_0$	$5d^56s^2$ $^6S_{5/2}$	$5d^66s^2$ $^5D_4$	$5d^76s^2$ $^4F_{9/2}$	$5d^96s$ $^3D_3$

壳层被完全填满的 Cu 原子（铜原子因此放在主族中）．这样的不规则性也能在离子的谱项中观察到：这些离子的电子组态，一般讲来，与前一个原子的组态并不完全一致．例如，V^+ 离子具有 $3d^4$ 的组态（不是 Ti 原子的 $3d^24s^2$ 组态）；Fe^+ 离子具有 $3d^64s$ 的组态（不是 Mn 原子的 $3d^54s^2$ 组态）．我们可以指出，在晶体及溶液中所有自然状态的离子，它们的未满壳层中只含 d 电子（不含 s 或 p 电子）．例如，晶体或溶液中找到的铁离子只有 Fe^{++} 和 Fe^{+++}，它们的组态分别为 $3d^6$ 和 $3d^5$．

类似的情况也出现在 $4f$ 壳层的填充中，这些元素称为**稀土族**元素（表 5）①．$4f$ 壳层的填充也是不太规则的，其特点是 $4f$，$5d$，和 $6s$ 态间的"竞争"．

最后一族过渡元素是从锕开始的．与稀土族元素相类似，锕族元素填充着 $6d$ 和 $5f$ 壳层（表 6）．

作为本节的结束，我们来讨论一下托马斯-费密方法的一个有趣应用．我们看到，p 壳层中的电子首先出现在第五号元素 B（硼）中，d 电子首先出现在 $Z=21$ 的 Sc（钪）中，f 电子首先出现在 $Z=58$ 的 Ce（铈）中．这些 Z 值可用托马斯-费密方法预言出来，

① 有些化学书上往往把 Lu 也算在稀土元素内，但这是不正确的，由于 Lu 中的 $4f$ 壳层已被填满；因此必须按表 4 所示放在铂族内．

表 5. 稀土族元素中原子的电子组态

	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	
Xe 壳层+	$4f5d6s^2$ $^1G_4$	$4f^36s^2$ $^4I_{9/2}$	$4f^46s^2$ $^5I_4$	$4f^56s^2$ $^6H_{5/2}$	$4f^66s^2$ $^7F_0$	$4f^76s^2$ $^8S_{7/2}$	
	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb
	$4f^75d6s^2$ $^9D_2$	$4f^96s^2$ $^6H_{15/2}$	$4f^{10}6s^2$ $^5I_8$	$4f^{11}6s^2$ $^4I_{15/2}$	$4f^{12}6s^2$ $^3H_6$	$4f^{13}6s^2$ $^2F_{7/2}$	$4f^{14}6s^2$ $^1S_0$

表 6. 锕族元素中原子的电子组态

	$_{89}$Ac	$_{90}$Th	$_{91}$Pa	$_{92}$U	$_{93}$Np	$_{94}$Pu	$_{95}$Am	$_{96}$Cm
Rn 壳层+	$6d7s^2$ $^2D_{3/2}$	$6d^27s^2$ $^3F_2$	$5f^26d7s^2$ $^4K_{11/2}$	$5f^36d7s^2$ $^5L_6$	$5f^46d7s^2$ $^6L_{11/2}$	$5f^67s^2$ $^7F_0$	$5f^77s^2$ $^8S_{7/2}$	$5f^76d7s^2$ $^9D_2$

其法如下.

复杂原子内轨道角动量为 l 的电子是以下列有效势能运动的①:

$$U_l(r)=-\varphi(r)+\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{2r^2}.$$

第一项是托马斯-费密势 $\varphi(r)$ 所描述的电场中的势能. 第二项是离心能，因为运动是准经典的，所以其中的 $l(l+1)$ 已改为 $\left(l+\frac{1}{2}\right)^2$. 由于原子中的电子总能量是负的，如果 $U_l(r)$ 对所有的 r 讲来都有 $U_l(r)>0$(Z 和 l 为给定)，那末该原子中显然不可能存在具有所给 l 值的电子. 如果固定 l 值而变 Z，我们发现，当 Z 值足够小时，实际上到处都有 $U_l(r)>0$. 当 Z 值增大达到某一值时，$U_l=U_l(r)$ 曲线开始和横轴相接触；Z 值再大时，就会出现

① 和 § 70 一样，我们采用原子单位.

$U_l(r)<0$ 的区域. 因此具有给定 l 值的电子首次在原子中出现时所需的 Z 值，是由 $U_l(r)$ 曲线与横轴相切的条件确定的，也就是由以下两式确定的:

$$U_l(r) = -\varphi + \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{2r^2} = 0,$$

$$U_l'(r) = -\varphi'(r) - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^3} = 0.$$

把(70.6)式的势代入上式，得下列方程:

$$\left.\begin{aligned} Z^{2/3}\frac{\chi(x)}{x} &= \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{x^2}, \\ Z^{2/3}\frac{x\chi'(x)-\chi(x)}{x} &= -2\left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{x^2}. \end{aligned}\right\} \tag{73.2}$$

第一式的两边除以第二式的两边，即得 x 的方程式

$$\frac{\chi'(x)}{\chi(x)} = -\frac{1}{x},$$

然后，用(73.2)的第一式求 Z. 数值计算后，得

$$Z = 0.155(2l+1)^3,$$

这个式子表出了具有给定 l 值的电子首次在原子中出现时的 Z 值；其误差约 10%.

如果把系数 0.155 改成 0.17，可得很精确的结果:

$$Z = 0.17(2l+1)^3, \tag{73.3}$$

$l=1, 2, 3$ 时，上式四舍五入取最近整数值后，即得正确值 5, 21, 58. $l=4$ 时，(73.3)式给出 $Z=124$；这表明 g 电子要在第 124 号元素中才能首次出现.

§ 74. X射线谱项

原子中内电子的结合能如此之大，以致当这样一个内电子跃迁到未满的外壳层中(或脱离原子)时，这个受激原子(或离子)相对于电离来讲将处于力学上的不稳定状态，伴随着这种电离，将发生电子壳层的重建以及形成稳定的离子。但由于原子中电子间的相互作用比较弱，产生这种跃迁的几率比较小，因而激发态的寿命 τ 比较长。由于能级"宽度" $\hbar/\tau$ 比较小(见 § 44)，我们就有理由把具有受激内电子的原子能量，看作该原子的一些"准定态"分立能级。这些能级称为**X射线谱项**①。

X射线谱项的分类，主要根据移去电子的那个封闭壳层，也就是形成"空穴"的那个电子壳层而定。至于这个电子究竟移到了哪一个外壳层，这对原子的能量几乎没有什么影响，因而是不重要的。

填满某一壳层的一组电子，它们的总角动量等于零。去掉一个电子以后，这个壳层获得某一角动量 j。对 (n, l) 壳层讲来，角动量 j 显然可取 $l\pm\frac{1}{2}$ 两个值。因此，所得的能级可以记作 $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, \cdots$，其中的 j 值是作为下标附记在指示空穴所在的字母下的。但在习惯上，常用以下的专门记号代表这些能级：

$1s_{1/2}$,	$2s_{1/2}$,	$2p_{1/2}$,	$2p_{3/2}$,	$3s_{1/2}$,	$3p_{1/2}$,	$3p_{3/2}$,	$3d_{3/2}$,	$3d_{5/2}$,	$\cdots$
K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	$\cdots$

$n=4, 5, 6$ 的能级相应地用 N, O, P 等字母标记之。

n 值相同的那些能级彼此靠得很近(用同一大写字母标记之)，而与不同 n 值的那些能级远离。其原因在于这些内电子离核相对来说较近，电子所处的场差不多是未屏蔽的核场。与此相应，它们

---

① 这个名称的来源，是由于这些能级间的跃迁引起该原子发射出X射线。

的态是“类氢”态，它们的能量在一级近似中等于 $-Z^2/2n^2$（用原子单位），也就是只和 n 有关．考虑了相对论效应以后，j 值不同的谱项就彼此分开（参阅 § 72 关于氢原子能级精细结构的讨论），例如，L_{I}，L_{II} 与 L_{III} 分开；M_{I}，M_{II} 与 M_{III}，M_{IV} 分开．这样的一对能级称为相对论双线．j 值相同 l 值不同的谱项（例如 L_{I} 和 L_{II}，M^{I} 和 M_{II}），它们的分裂是由于内电子所处的场已与核库伦场有所不同，也就是这时计及了该电子与其它电子的相互作用．这样的一对能级称为屏蔽双线．其余电子在核附近产生的势是电子“类氢”能量的主要修正项，它与 $Z^{4/3}$ 成正比［见(70.8)］．但由于这个修正项既和 n 无关，也和 l 无关，它并不影响到能级间距．因此，能级差的主要修正项来自一个电子与其邻近电子间的相互作用．由于内电子间的间距 $r\sim1/Z$（在电荷为 Z 的场内的玻尔半径），上述作用的能量为 $\sim1/r\sim Z$．考虑了这个修正后，在同样的精度内，可以把X射线谱项的能量写作 $-(Z-\delta)^2/2n^2$，其中的 $\delta=\delta(n, l)$ 是一个比 Z 小很多的量，可看作核电荷的屏蔽值．

除了电子壳层内一个“空穴”的X射线谱项外，也可能存在两个和三个“空穴”的谱项．由于内电子的自旋轨道作用很强，故空穴的相互耦合为 jj 耦合．

X射线谱项的宽度取决于重建电子壳层从而填充该空穴的各种可能过程的总几率．在重原子中，最重要的过程是空穴从所给壳层跃迁到更高壳层（也就是电子的反跃迁），从而辐射出X射线光量子的过程．这种“辐射”跃迁的几率（及其所对应的那部分能级宽度）随着原子序的增大而极快地增长（约正比于 Z^4），但对给定的 Z 则随跃迁能级的增高而减小．

对于较轻原子（和较高能级），无辐射跃迁占有重要的甚至优势的地位，此时空穴被更高能量的电子所填补，它所释放的能量，可以把原子中的另一个内电子拉出去（称为俄歇效应），此过程的

结果，使该原子处于具有两个空穴的态中．这个过程的几率及其所贡献的那部分能级宽度，在一级近似（相对于 $1/Z$）下与原子序无关[①]（参阅例题）．

例　　题

当原子序足够大时，求X射线谱项的俄歇宽度依赖于原子序的极限定律．

解．俄歇跃迁几率与下列矩阵元的平方成正比：

$$M=\iint\psi_1'^*\psi_2'^*V\psi_1\psi_2dV_1dV_2,$$

其中的 $\psi_1\psi_2$ 和 $\psi_1'\psi_2'$ 是参与跃迁过程的那两个电子的初末态波函数，而 $V=e^2/r_{12}$ 是它们的相互作用能量．当 Z 足够大时，内电子的波函数可看成类氢波函数，并可略去其余电子对核场的屏蔽（在原子内部对积分式 M 至关紧要的那个区域内，电离电子的波函数也是类氢的）．如果把所有的量表成库伦单位（常数 $\alpha=Ze^2$，见 §36）后，再进行计算，则在积分式 M 内依赖于 Z 的唯一量是 $V=1/Zr_{12}$，因而 $M\sim1/Z$．跃迁几率以及能级的俄歇宽度 ΔE 将和 Z^{-2} 成正比．化回到通常单位制（能量的库伦单位是 $Z^2me^4/\hbar^2$）中，可知 ΔE 与 Z 无关．

§75．多　极　矩

经典理论中，多粒子系统的电学性质是用它的各种不同量级的多极矩描述的，这些多极矩通过各个粒子的坐标及电荷表达出来．量子理论中，这些量的定义在形式上和经典定义相同，但是现在必须把它们看作算符．

第一个多极矩是**偶极矩**，其定义为下列矢量：

$$\mathbf{d}=\Sigma e\mathbf{r},$$

式中对所有粒子求和，为简洁计，略去了代表粒子编号数的下标．

---

① 举例而言，K 能级的俄歇宽度约为 1 电子伏，更高能级的俄歇宽度可达～10 电子伏．

这个算符的矩阵，和任一极矢量的矩阵一样(见§30)，只有宇称相异的状态之间的跃迁矩阵元才不等于零．所有的对角矩阵元因而都等于零．换句话说，任一多粒子系统(例如一个原子)的偶极矩，在定态中的平均值都等于零①．

对 l 为奇数的所有 2^l 极矩讲来，以上结论显然也是成立的．这种多极矩的各个分量是坐标的 l 次(奇次)多项式．它们和一个极矢量的分量一样，当坐标反演时，要变一个符号．因而适用同样的宇称选择定则．

系统的**四极矩**定义为下列对称张量：

$$Q_{ik}=\Sigma e(3x_ix_k-\delta_{ik}\mathbf{r}^2), \tag{75.1}$$

它的对角项之和等于零．要计算四极矩在系统(譬如说原子)某态中的值，(75.1)式的算符需要对相应的波函数求平均．这种平均最好分两步进行(参考§72)．

我们用 $\hat{Q}_{ik}$ 代表对总角动量给定为 J 值(但不是对它的分量值 M_J)的各个电子态求平均后所得的四极矩算符．

这个平均后的算符，必须能用描述整个原子状态的物理量算符表达出来，这样的算符只有"矢量"$\hat{\mathbf{J}}$．因此 $\hat{Q}_{ik}$ 必呈下列形式：

$$\hat{Q}_{ik}=\frac{3Q}{2J(2J-1)}(\hat{J}_i\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_i-\frac{2}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\delta_{ik}), \tag{75.2}$$

括号内的表式是这样构成的，使它对称于下标 i 和 k 并且短缩后等于零；关于系数 Q 的含义留在以后说明．式中的各个 $\hat{J}_i$ 算符，应该理解成为我们所熟知的各个 $\hat{J}_i$ 矩阵(§27和§54)，它是由 M_J

---

① 为避免误解起见，我们着重指出，这里所指的是封闭的多粒子系统，或在球对称外电场中的多粒子系统．举例来说，如果把原子核看作是"固定"的，那末，上述论断对原子中的多电子系统讲来是成立的，但对分子中的多电子系统讲来并不成立．

我们还假定，除了总角动量的方向简并以外，不存在其它的附加("偶然")能级简并．否则就会构造出没有确定宇称的定态波函数，它们的偶极矩对角矩阵元不一定等于零．

值不同的各个态构成的．算符 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 当然可用它的本征值 $J(J+1)$ 来代替．

由于角动量 $\mathbf{J}$ 的三个分量不能同时具有定值，对张量 Q_{ik} 的各个分量讲来情况也是这样．对于 Q_{zz} 分量，我们有

$$\hat{Q}_{zz}=\frac{3Q}{J(2J-1)}\left(\hat{J}_z^2-\frac{1}{3}\hat{\mathbf{J}}^2\right),$$

在 $\mathbf{J}^2=J(J+1)$ 和 $J_z=M_J$ 的态中，Q_{zz} 也具有定值：

$$Q_{zz}=\frac{3Q}{J(2J-1)}\left[M_J^2-\frac{1}{3}J(J+1)\right]. \tag{75.3}$$

当 $M_J=J$ 时（当角动量"完全"沿 z 轴方向时），我们得 $Q_{zz}=Q$；这个 Q 通常简称为四极矩．

$J=0$ 时，所有的角动量矩阵元等于零，因此(75.2)式的算符也等于零．这个算符当 $J=\frac{1}{2}$ 时也恒等于零．这是因为凡是 $J=\frac{1}{2}$ 的角动量分量矩阵都等于(55.7)式的泡利矩阵．把它们代入(75.2)式直接相乘后即能证明这一点．

上述情况不是偶然的，而是下列普遍规则的一个特例：2^l 极矩张量（l 为偶数）只对系统总角动量

$$J\geqslant\frac{1}{2}l \tag{75.4}$$

的态才不等于零．2^l 极矩张量是一个 l 秩不可约张量（见《场论》，§41），条件(75.4)来自这种张量的矩阵元的角动量选择定则，亦即其对角矩阵元不等于零的条件（§107）．我们早已指出，宇称选择定则要求 l 必须是偶数．

应该注意的是，电多极矩都是一些"轨道"量；它们的算符中不含自旋算符．因此，如能略去自旋轨道作用，使得 L 和 S 分别守恒，那末，多极矩矩阵元所服从的选择定则，对量子数 L 以及对量

子数 J 讲来都是一样的.

例　　题

1. 在原子能级的不同精细结构组分中（即在 L 和 S 值已定而 J 值不同的各种态中），求其四极矩算符之间的关系.

解. 在给定 L 和 S 值的态中，四极矩算符作为纯粹的"轨道"量只依赖于算符 $\hat{\mathbf{L}}$，因此仍可用(75.2)式表出，但应把 $\hat{\mathbf{J}}$ 改为 $\hat{\mathbf{L}}$（但具有不同的 Q 常数）. 这个算符再对具有给定 J 值的态求平均后，即得(75.2)式的算符：

$$\hat{Q}_{ik}=\frac{3Q_J}{2J(2J-1)}\left[\hat{J}_i\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_i-\frac{2}{3}J(J+1)\delta_{ik}\right]$$

$$=\frac{3Q_L}{2L(2L-1)}\left[\overline{\hat{L}_i\hat{L}_k}+\overline{\hat{L}_k\hat{L}_i}-\frac{2}{3}L(L+1)\delta_{ik}\right], \tag{1}$$

需要求出系数 Q_J 与 Q_L 的关系. 为此我们把(1)式左乘 $\hat{J}_i$ 同时右乘 $\hat{J}_k$（并对 i 和 k 求和），并把对角算符化成本征值. 此时，有

$$\hat{J}_i\hat{L}_i\hat{L}_k\hat{J}_k=(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})^2,$$

按(31.4)式，有

$$2\mathbf{J}\cdot\mathbf{L}=J(J+1)+L(L+1)-S(S+1).$$

利用下列公式：

$$\{\hat{L}_i,\hat{L}_k\}=ie_{ikl}\hat{L}_l,\quad \{\hat{J}_i,\hat{L}_l\}=ie_{ilm}\hat{L}_m,$$

再用类似于 §29 例题中的做法，可把乘积 $\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k$ 化成

$$\hat{J}_i\hat{L}_k\hat{L}_i\hat{J}_k=(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})^2-(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L}).$$

同理有

$$\hat{J}_i\hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_k=(\mathbf{J}^2)^2,\quad \hat{J}_i\hat{J}_k\hat{J}_i\hat{J}_k=\mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2-1),$$

结果可从(1)式求出下列关系：

$$Q_J=Q_L\frac{3(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})(2\mathbf{J}\cdot\mathbf{L}-1)-2J(J+1)L(L+1)}{(J+1)(2J+3)L(2L-1)}. \tag{2}$$

例如 $S=1/2$ 时，由上式得出

$$\left.\begin{aligned} &J=L+\frac{1}{2}\text{时}, \quad Q_J=Q_L, \\ &J=L-\frac{1}{2}\text{时}, \quad Q_J=Q_L\frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

2. 一电子（电荷为 $-|e|$），其轨道角动量为 l，试把这电子的四极矩用电子到中心的距离的方均值表示出来.

解. 我们必须把下式

$$Q_{zz}=-|e|r^2(3\cos^2\theta-1)=-|e|r^2(3n_z^2-1)$$

对角动量给定为 l、投影值为 $m=l$ 的态求平均. 其中角因子的平均值可按§29 例题所得的公式直接求出(该式中的 $\hat{l}_z$ 应改为 l), 结果得

$$Q_l=|e|\overline{r^2}\frac{2l}{2l+3}. \tag{4}$$

这个量的符号与电子电荷的符号相反, 这是必然的: 因为角动量沿 z 轴方向的粒子主要运动于 $z=0$ 平面的附近, 从而有 $\overline{\cos^2\theta}<1/3$.

对于 $j=l\pm1/2$ 的电子, 用(3)式得

$$Q_j=|e|\overline{r^2}\frac{2j-1}{2j+2}. \tag{5}$$

3. 试求基态原子的四极矩, 该原子满壳层外共有 ν 个电子全都处于轨道角动量为 l 的等效态中.

解. 由于满壳层的总四极矩等于零, 该原子的四极矩算符为:

$$\hat{Q}_{ik}=\frac{3|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum\left[\hat{l}_i\hat{l}_k+\hat{l}_k\hat{l}_i-\frac{2}{3}l(l+1)\delta_{ik}\right],$$

式中对所有 ν 个外电子求和[其中应用了(4)式].

先假定 $\nu\leqslant2l+1$, 也就是该壳层半满或没有半满. 根据洪德定则(§67), 此时 ν 个电子的自旋全都平行(因而 $S=\nu/2$). 这表明原子的自旋波函数是对称的, 因此坐标波函数对这些电子而言是反对称的. 由此可见, 所有的电子必须具有不同的 m 值, 于是最大可能的 M_L 值(以及和它相等的 L 值)等于

$$L=(M_L)_{\max}=\sum_{m=l-\nu+1}^{l}m=\frac{1}{2}\nu(2l-\nu+1).$$

所求的 Q_L 就是 $M_L=L$ 时的 Q_{zz} 本征值. 因此有

$$Q_L=\frac{6|e|\overline{r^2}}{(2l-1)(2l+3)}\sum_{m=l-\nu+1}^{l}\left[m^2-\frac{l(l+1)}{3}\right].$$

把求和式算出后, 即得

$$Q_L=\frac{2l(2l-2\nu+1)}{(2l-1)(2l+3)}|e|\overline{r^2}. \tag{6}$$

最后, 再用(2)式把 Q_L 变换到 Q_J.

当原子的外壳层超过半满时, 把电子换成"空穴"加以考虑, 就可以化回到以上的情况; 结果仍得(6)式, 但需改变符号("空穴"的电荷为 $+|e|$), 此

时式中的 ν 不再是电子数，而是该壳层中的空位数.

§76. 电场中的原子

如果把原子放入外电场中，它的能级会有所改变；这种现象称为**斯塔克效应**.

处于均匀外电场中的原子，是轴对称场（核场加上外场）中的一个多电子系统，因此严格讲来，原子的总角动量不再守恒；只有总角动量 **J** 沿外场方向的投影 M_J 才是守恒的. M_J 值不同的态，将具有不同的能量，亦即外电场解除了对角动量空间方向的简并性. 但是，这种解除并不完全，M_J 值只差一个符号的两个态仍然简并. 实际上，均匀外电场中的原子，对通过对称轴的任一平面讲来，具有反射对称性(这个对称轴就是通过原子核而平行于外场方向的轴，我们在以后把它取作 z 轴). 因此，通过这样的相互反射而得到的两个态，一定具有相同的能量. 可是，对通过某轴的一个平面反射以后，相对于该轴的角动量就要改变符号(绕此轴的正旋转方向变成负旋转方向).

我们假定外电场足够弱，它所产生的附加能量远小于该原子的能级间距，包括精细结构的间距. 此时，我们就可用 §38 和 §39 中所讲的微扰论去计算外电场中的能级位移. 这里的微扰算符就是电子系统处于均匀电场 $\mathscr{E}$ 中的能量，它等于

$$V = -\mathbf{d}\cdot\boldsymbol{\mathscr{E}} = -\mathscr{E}d_z \tag{76.1}$$

式中的 **d** 就是该系统的偶极矩. 在零级近似下，能级是简并的(对总角动量的方向而言)；但在目前情形下，这种简并性并不重要，我们在应用微扰论时，可以把它当作非简并能级来处理. 这是因为 d_z(和任一矢量的 z 分量一样)的矩阵中只有 M_J 值不变的那些跃迁矩阵元才不等于零(见 §29)，所以 M_J 值不同的态，在微扰论的应用中是彼此独立的.

一级近似下的能级位移由微扰项的相应对角矩阵元所确定。但是偶极矩的所有对角矩阵元全都等于零(§ 75)。所以电场中的能级位移是场量的二次效应①.

既然是场的二次效应,能级 E_n 的位移 ΔE_n 必呈下列形式:

$$\Delta E_n=-\frac{1}{2}\alpha_{ik}^{(n)}\mathscr{E}_i\mathscr{E}_k, \tag{76.2}$$

式中的 $\alpha_{ik}^{(n)}$ 是二秩对称张量;把场的方向取作 z 轴方向,即得

$$\Delta E_n=-\frac{1}{2}\alpha_{zz}^{(n)}\mathscr{E}^2. \tag{76.3}$$

$\alpha_{ik}^{(n)}$ 也就是外场中的原子**极化张量**:把一般公式(11.16)中的参量 λ 取作 $\mathscr{E}_i$ 分量,并令该式中的 $\hat{H}=\hat{H}_0-\mathscr{E}_i d_i$,我们得到原子在电场中的感生偶极矩的平均值:

$$\overline{d_i^{(n)}}=\partial\Delta E_n/\partial\mathscr{E}_i,$$

把(76.2)式代入,得

$$\overline{d_i^{(n)}}=\alpha_{ik}^{(n)}\mathscr{E}_k. \tag{76.4}$$

极化率必须用微扰论的一般规则算出. 按照二级近似公式(38.10),我们有

$$\alpha_{ik}^{(n)}=-2\sum_m{}'\frac{(d_i)_{nm}(d_k)_{mn}}{E_n-E_m}. \tag{76.5}$$

原子的极化率与其状态(未受扰态)特别是与量子数 M_J 有关. 它与 M_J 的关系可表成一般公式. 对各种不同的 M_J 值而言,$\alpha_{ik}^{(n)}$ 的数值可看作下列算符的本征值:

$$\hat{\alpha}_{ik}^{(n)}=\alpha_n\delta_{ik}+\beta_n\left(\hat{J}_i\hat{J}_k+\hat{J}_k\hat{J}_i-\frac{2}{3}\delta_{ik}\hat{\mathbf{J}}^2\right), \tag{76.6}$$

这是依赖于矢量 $\hat{\mathbf{J}}$ 的两秩对称张量的最一般形式(参考 § 75). 按

---

① 氢原子是一个例外,它的斯塔克效应与场成线性关系(见下节). 处于高激发态的其它元素的原子(因而是类氢的,见 § 68),在足够强的电场中与氢原子的情形类似.

(76.3)和(76.6)，我们有

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\mathscr{E}^2\left\{\alpha_n + 2\beta_n\left[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)\right]\right\}. \quad (76.7)$$

上式对所有的 M_J 值求和后，曲括号内的第二项等于零，所以第一项等于分裂能级的"重心"位移量. 此外，按照(76.7)式，$J=\frac{1}{2}$的能级并不分裂，与克喇末定理(§60)一致.

如果原子处于非均匀外场中（此场在原子尺度范围内变化很小），由于原子的四极矩作用，会产生一个与场量成线性关系的能级分裂效应. 系统与场之间的四极矩作用算符，与四极矩能量的经典表式(《场论》，§42)具有相同的形式：

$$\hat{V} = \frac{1}{6}\frac{\partial^2\phi}{\partial x_i \partial x_k}\hat{Q}_{ik} \quad (76.8)$$

式中的 ϕ 是电场的势，微商取在原子位置处.

例 题

1. 试求多重能级各组分的斯塔克分裂与 J 的关系.

解. 此题的求解最好改变一下微扰次序：先考虑没有精细结构的能级的斯塔克分裂，然后再引进自旋轨道作用. 由于原子的自旋不和外电场作用，对轨道角动量给定为 L 的能级讲来，其斯塔克分裂可由(76.2)式确定，但是式中的 $\hat{\alpha}_{ik}$ 应该通过算符 $\hat{\mathbf{L}}$ 表出，正如(76.6)式的 $\hat{\alpha}_{ik}$ 通过算符 $\hat{\mathbf{J}}$ 表出一样：

$$\hat{\alpha}_{ik} = a\delta_{ik} + b\left(\hat{\mathbf{L}}_i\hat{\mathbf{L}}_k + \hat{\mathbf{L}}_k\hat{\mathbf{L}}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}\hat{\mathbf{L}}^2\right).$$

各处的指标 n 都已略去. 引入自旋轨道作用后的原子态应该用总角动量 J 标志. 把算符 $\hat{\alpha}_{ik}$ 对具有某一给定 J 值的各态求平均（但不对其分量 M_J 求平均），这与§75例题1中所作的平均，在形式上完全一样. 结果又回到(76.6)和(76.7)式，式中的 α, β 常数可通过 a, b 常数表成：

$$\alpha = a, \quad \beta = b\frac{3(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})[2(\mathbf{J}\cdot\mathbf{L})-1] - 2J(J+1)L(L+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}.$$

上式确定了分裂值与 J 的关系(当然不是与 L 和 S 的关系; L 和 S 是未分裂谱项的标志, 常数 a 和 b 也和它们有关).

2. 试求双重能级$\left(自旋\ S=\frac{1}{2}\right)$在任意(非弱)电场中的分裂.

解. 如果分裂值不小于双重组分之间的间距, 那末电场的微扰与自旋轨道作用必须同时加以考虑, 亦即微扰算符为以下两项之和

$$\hat{V}=A\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}-\frac{1}{2}\mathscr{E}^2\left\{a+2b\left[\hat{L}_z^2-\frac{1}{3}L(L+1)\right]\right\}$$

[参考 (72.4) 和上题]. 略去与分裂无关的常数项, 这个算符可改写成 [见 (29.11)]

$$\hat{V}=\frac{1}{2}A[\hat{S}_+\hat{L}_-+\hat{S}_-\hat{L}_++2\hat{S}_z\hat{L}_z]-b\mathscr{E}^2\hat{L}_z^2,$$

对每个给定的 $M\equiv M_J$ 值, 这个算符的本征值由久期方程的根所确定, 该方程由这个算符相对于 $|M_LM_S\rangle=\left|M\mp\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\right\rangle$诸态的矩阵元所组成. 按 (27.12)式我们有

$$\left\langle M-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right|V\left|M-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{2}A\left(M-\frac{1}{2}\right)-b\mathscr{E}^2\left(M-\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\left\langle M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right|V\left|M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=-\frac{1}{2}A\left(M+\frac{1}{2}\right)-b\mathscr{E}^2\left(M+\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\left\langle M-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right|V\left|M+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle=\frac{1}{2}A\sqrt{\left(L+M+\frac{1}{2}\right)\left(L-M+\frac{1}{2}\right)}.$$

故能级位移(见 § 39, 例题 1)为

$$\Delta E=-b\mathscr{E}^2M^2\pm\sqrt{\frac{1}{4}A^2\left(L+\frac{1}{2}\right)^2+b\mathscr{E}^2(b\mathscr{E}^2+A)M^2}. \tag{1}$$

式中略去了对双重能级的各个分裂组分全都相同的项. 这个公式(根号前带有正负号)适用于所有 $|M|\leqslant L-\frac{1}{2}$的能级. 当 $|M|=L+\frac{1}{2}$ 时只有一个 $|M_LM_S\rangle$态, 此时的能级位移由相应的对角矩阵元给出, 即

$$\Delta E=\left(\frac{1}{2}A+b\mathscr{E}^2\right)\left(L+\frac{1}{2}\right)-b\mathscr{E}^2\left(L+\frac{1}{2}\right)^2, \tag{2}$$

式中选取的附加常数与(1)式相同. 这个结果等于根号前只取一种符号的(1)式.

3. 试求轴对称电场中能级的四极矩分裂[①].

解. 在对称于 z 轴的场内，我们有 $\partial^2\varphi/\partial x^2=\partial^2\varphi/\partial y^2\equiv a$，$\partial^2\varphi/\partial^2 z=-2a$，共余的二级导数都等于零. 四极矩能量算符(76.8)变成

$$\frac{a}{6}(\hat{Q}_{xx}+\hat{Q}_{yy}-2\hat{Q}_{zz})=\frac{Qa}{2J(2J-1)}(\hat{\mathbf{J}}^2-3\hat{J}_z^2),$$

把算符换成它们的本征值，便得能级位移

$$\Delta E=a\frac{Q}{2J(2J-1)}[J(J+1)-3M_J^2].$$

4. 计算基态氢原子的极化率.

解. 由于 s 态的球对称性，极化张量是一个标量($\alpha_{ik}=\alpha\delta_{ik}$)，按(76.5)，我们有

$$\alpha=-2e^2\sum_k{}' \frac{|z_{0k}|^2}{E_0-E_k}.$$

电子的偶极矩为 $d_z=ez$，E_0 为基态能量. 我们定义下列辅助算符 $\hat{b}$

$$z=\frac{m}{\hbar}\frac{d\hat{b}}{dt},$$

式中的 m 是电子质量. 则有 $z_{0k}=\frac{im}{\hbar^2}(E_0-E_k)b_{0k}$ 和

$$\alpha=\frac{2ime^2}{\hbar^2}\sum_k z_{0k}b_{k0}=\frac{2ime^2}{\hbar^2}(zb)_{00}. \tag{1}$$

计算此式时，只需知道 $\hat{b}$ 作用于 $\psi_0(r)$ 波函数后的结果.

根据(9.2)式，

$$z\psi_0=\frac{m}{\hbar}\frac{d\hat{b}}{dt}\psi_0=\frac{im}{\hbar}(\hat{H}\hat{b}-\hat{b}\hat{H})\psi_0,$$

把 $\hat{b}\psi_0$ 函数记作 $b(\mathbf{r})\psi_0$. 注意到 ψ_0 满足方程 $\hat{H}\psi_0=E_0\psi_0$，其中

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+U(r),$$

我们得 $b(r)$ 的微分方程

$$\frac{1}{2}\psi_0\triangle b+\nabla b\cdot\nabla\psi_0=iz\psi_0.$$

用 $b=f(r)\cos\theta$ 代入(θ 是球坐标系中的极角，而 $z=r\cos\theta$)，上式化成

---

① 这个问题对任意场而言，见 §103，例题 6.

$$\frac{1}{2}f''+\frac{1}{r}f'-\frac{1}{r^2}f+\frac{\psi_0'}{\psi_0}f'=ir, \tag{2}$$

上式之解必须满足 $r\to0$ 和 $r\to\infty$ 时 $f\psi_0$ 为有限的条件.

对于基态氢原子，$\psi_0=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-r/a_B)$，$a_B=\hbar^2/me^2$ 是玻尔半径．满足上述条件的(2)式之解为 $f=-ira_B\left(a_B+\frac{1}{2}r\right)$．按(1)式现在可得[①]

$$\alpha=\frac{2i}{a_B}(rf\cos^2\theta)_{00}=\frac{2i}{3a_B}(rf)_{00}=\frac{9}{2}a_B^3.$$

5．在力程为 a 的势阱中，计算一个束缚 s 态电子的极化率，已知 $a\kappa\ll1$ 而 $\kappa=\sqrt{2m|E_0|}/\hbar$，$E_0$ 为电子结合能.

解．根据条件 $a\kappa\ll1$，我们在计算 $(zb)_{00}$ 矩阵元时，可以略去阱内区域，而在整个空间采用阱外区的下列波函数：

$$\psi_0=\sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}}\ \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

(上式的归一化也采用了条件 $a\kappa\ll1$，见§133)．例题4中的(2)式现在变成

$$\frac{1}{2}f''-\kappa f'-\frac{f}{r^2}=ir.$$

上式满足边界条件之解为 $f=-ir^2/2\kappa$．用上题(1)式，算出

$$\alpha=me^2/4\hbar^2\kappa^4.$$

§77．电场中的氢原子

氢原子能级不同于其它原子的能级，它在均匀电场中的分裂与场强成正比(**线性斯塔克效应**)．这是由于氢原子谱项中存在着偶然简并，l 值不同(对一个给定的主量子数 n 而言)的态具有相同的能量．这些态之间的偶极矩跃迁矩阵元并不等于零，因此即使在一级近似下由久期方程得出的能级位移也不为零[②].

---

① 这个结果在§77中将用不同的方法导出.

② 以下的计算中，不考虑氢原子能级的精细结构．因此所加的电场虽然不能太强(使得微扰论能够应用)，但也不能太弱，使得斯塔克分裂能大于精细结构．相反的情况见第四卷，§52，例题.

为计算方便计，最好选取这样一组未扰波函数，使得微扰矩阵对每组相互简并的态是对角的．我们发现，只要把氢原子在抛物坐标内进行量子化就能做到这一点．抛物坐标中的氢原子定态波函数 $\psi_{n_1n_2m}$ 已由(37.15)、(37.16)给出．

微扰算符① (电场 $\mathscr{E}$ 中的电子能量)为 $\mathscr{E}z=\mathscr{E}(\xi-\eta)/2$；该电场沿正 z 轴方向，电子所受的力则沿负 z 轴方向．我们只对能量不改变(即主量子数 n 不改变)的那些 $n_1n_2m\to n_1'n_2'm'$ 跃迁矩阵元感兴趣．容易证明，其中只有以下的对角矩阵元不等于零(式中已作替代：$\xi=n\rho_1,\eta=n\rho_2$)：

$$\begin{aligned}\int|\psi_{n_1n_2m}|^2\mathscr{E}zdV&=\frac{\mathscr{E}}{8}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi}(\xi^2-\eta^2)|\psi_{n_1n_2m}|^2d\varphi d\xi d\eta\\&=\frac{\mathscr{E}}{4}\int_0^\infty\int_0^\infty f_{n_1m}^2(\rho_1)f_{n_2m}^2(\rho_2)(\rho_1^2-\rho_2^2)d\rho_1d\rho_2.\end{aligned}\tag{77.1}$$

这个微扰矩阵，对量子数 m 讲来，显然是对角的，由于 n 相同 n_1 不同的 f_{n_1m} 函数的相互正交性(见后)，它对量子数 n_1,n_2 讲来也是对角的．(77.1)式中对 $d\rho_1$ 和 $d\rho_2$ 的积分可以分开；积分式的具体计算见本节数学附录 § f[积分式(f·6)]．经过简单计算以后，求得能级的一级近似修正值为②

$$E^{(1)}=\frac{3}{2}\mathscr{E}n(n_1-n_2).\tag{77.2}$$

在普通单位制中，即为

$$E^{(1)}=\frac{3}{2}n(n_1-n_2)|e|\mathscr{E}\frac{\hbar^2}{me^2}.$$

分裂能级的两个极端组分相当于 $n_1=n-1$，$n_2=0$，以及 $n_1=0$，

---

① 本节中采用原子单位．

② 这个结果是由 K. Schwarzschild 和 P. Epstein 用旧量子论得到(1916)，以后由 W. Pauli 和 E. Schrödinger 用量子力学得到(1926)．

$n_2=n-1$. 这两个极端组分间的间距按(77.2)式等于

$$3\mathscr{E}n(n-1),$$

这就是说，斯塔克效应的能级总分裂大致和 n^2 成正比. 能级的分裂随着主量子数的增大而增大，这是十分自然的：电子离原子核愈远，原子的偶极矩就愈大.

线性效应的存在，表明未扰态中的原子具有偶极矩，其平均值等于

$$\overline{d_z}=-\frac{3}{2}n(n_1-n_2). \tag{77.3}$$

这个式子与下列事实相一致：由抛物量子数所确定的态中，原子的电荷分布对 $z=0$ 的平面是不对称的(见 § 37). 例如 $n_1>n_2$ 时，电子主要是在 $z>0$ 的一边，因此该原子的偶极矩与外场相反(电子带负电).

上节中已经讲过，一个均匀电场不能把简并性完全解除：它总是留下双重简并，这两个简并态，其角动量沿电场方向的分量具有不同的符号(目前情况下，这两个态的角动量投影等于 $\pm m$). 但是从(77.2)式可以看出，氢原子的线性斯塔克效应中，连我们所讲的那种简并度也还没有达到：能级位移值(n 和 n_1-n_2 为给定)与 m 及 n_2 无关. 在二级近似中，简并度将得到进一步的解除，特别是对 $n_1=n_2$ 的那些态讲来线性斯塔克效应根本不存在，这个时候，二次效应的计算是更加需要的.

应用通常的微扰论公式计算二次效应很不方便，因为这个算法需要涉及一个复杂形式的无穷级数的求和. 我们改用下列稍加修改后的方法.

均匀电场中的氢原子薛定谔方程呈下列形式：

$$\left(\frac{1}{2}\triangle+E+\frac{1}{r}-\mathscr{E}z\right)\psi=0.$$

它和 $\mathscr{E}=0$ 的方程式一样，可以在抛物坐标中分离变量. 把 § 37 中的(37.7)式代入上式，得到以下两个方程:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)+\left(\frac{E}{2}\xi-\frac{m^2}{4\xi}-\frac{\mathscr{E}}{4}\xi^2\right)f_1=-\beta_1 f_1,\\&\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_2}{d\eta}\right)+\left(\frac{E}{2}\eta-\frac{m^2}{4\eta}+\frac{\mathscr{E}}{4}\eta^2\right)f_2=-\beta_2 f_2,\\&\beta_1+\beta_2=1\end{aligned}\right\}\tag{77.4}$$

上式和(37.8)式的差别，在于多出了含有 $\mathscr{E}$ 的项. 我们把以上两式中的能量 E 看作具有某一给定值的一个参量，把 β_1 和 β_2 看作式左相应算符的本征值；容易证明，这两个算符都是自厄的. 从以上两式解出的 β_1 和 β_2 是 E 和 $\mathscr{E}$ 的函数，然后，根据条件 $\beta_1+\beta_2=1$ 得出 E 和 $\mathscr{E}$ 的关系.

作为(77.4)式的近似解，我们可以把含有 $\mathscr{E}$ 的项看作微扰项. 在零级近似下($\mathscr{E}=0$)，上式有下列熟知的解:

$$f_1=\sqrt{\epsilon}\,f_{n_1m}(\xi\epsilon),\ f_2=\sqrt{\epsilon}\,f_{n_2m}(\eta\epsilon),\tag{77.5}$$

其中的 f_{n_1m} 函数和(37.16)式相同，能量 E 已经换成下列参量:

$$\epsilon=\sqrt{-2E},\tag{77.6}$$

相应的 β_1 和 β_2 值为[根据(37.12)式，该式中的 n 须以 $1/\epsilon$ 代替]

$$\beta_1^{(0)}=\left(n_1+\frac{|m|+1}{2}\right)\epsilon,\ \beta_2^{(0)}=\left(n_2+\frac{|m|+1}{2}\right)\epsilon.\tag{77.7}$$

作为任意自轭算符的一套本征函数，ϵ 值给定以后 n_1 值不同的那些 f_1 函数，都是彼此正交的；这一事实，我们在以前讨论线性效应的时候早已利用过。在 (77.5) 式中，那些函数已按下列条件归一化:

$$\int_0^\infty f_1^2\,d\xi=1,\ \int_0^\infty f_2^2\,d\eta=1.$$

β_1 和 β_2 的一级修正值是由微扰项的对角矩阵元确定的.

$$\beta_1^{(1)}=\frac{\mathscr{E}}{4}\int_0^\infty\xi^2 f_1^2\,d\xi,\qquad \beta_2^{(1)}=-\frac{\mathscr{E}}{4}\int_0^\infty\eta^2 f_2^2\,d\eta.$$

计算后，得出

$$\beta_1^{(1)}=\frac{\mathscr{E}}{4\epsilon^2}(6n_1^2+6n_1|m|+m^2+6n_1+3|m|+2).$$

把上式中的 n_1 换成 n_2 并改变符号后，即得 $\beta_2^{(1)}$ 的表式.

根据微扰论的一般公式，在二级近似中，我们有：

$$\beta_1^{(2)}=\frac{\mathscr{E}^2}{16}\sum_{n_1'\neq n_1}\frac{|(\xi^2)_{n_1n_1'}|^2}{\beta_1^{(0)}(n_1)-\beta_1^{(0)}(n_1')}.$$

$(\xi^2)_{nn_1'}$ 矩阵元中出现的积分在数学附录 § f 中有所计算. 不等于零的矩阵元只有

$$(\xi^2)_{n_1,n_1-1}=(\xi^2)_{n_1-1,n_1}=-\frac{2}{\epsilon^2}(2n_1+|m|)\sqrt{n_1(n_1+|m|)},$$

$$\begin{aligned}(\xi^2)_{n_1,n_1-2}&=(\xi^2)_{n_1-2,n_1}\\&=\frac{1}{\epsilon^2}\sqrt{n_1(n_1-1)(n_1+|m|)(n_1+|m|-1)}.\end{aligned}$$

前式分母中的差值为

$$\beta_1^{(0)}(n_1)-\beta_1^{(0)}(n_1')=\epsilon(n_1-n_1').$$

结果算得

$$\begin{aligned}\beta_1^{(2)}=-\frac{\mathscr{E}^2}{16\epsilon^5}(|m|+2n_1+1)\\ [4m^2+17(2|m|n_1+2n_1^2+|m|+2n_1)+18].\end{aligned}$$

上式中的 n_1 改为 n_2 后，可得 $\beta_2^{(2)}$ 的表式. 把所得的这些表式一起代入关系式 $\beta_1+\beta_2=1$ 中，即得下列方程：

$$\begin{aligned}\epsilon n-\frac{\mathscr{E}^2 n}{16\epsilon^5}[17n^2+51(n_1-n_2)^2-9m^2+19]\\+\frac{3}{2}\mathscr{E}\frac{n}{\epsilon^2}(n_1-n_2)=1.\end{aligned}$$

用逐步近似法求解上式，可得能量 $E=-\frac{1}{2}\epsilon^2$ 的二级近似式，结果如下：

$$E=-\frac{1}{2n^2}+\frac{3}{2}\mathscr{E}n(n_1-n_2)$$
$$-\frac{\mathscr{E}^2}{16}n^4[17n^2-3(n_1-n_2)^2-9m^2+19], \tag{77.8}$$

式右第二项就是熟知的线性斯塔克效应，第三项就是所求的二次效应①. 第三项永远是负的，也就是说，二次效应总是使谱项下移. (77.8)式对 $\mathscr{E}$ 微商后，可得偶极矩的平均值；对 $n_1=n_2$ 的那些态讲来，它等于

$$\overline{d_z}=\frac{n^4}{8}(17n^2-9m^2+19)\mathscr{E}. \tag{77.9}$$

因此基态氢原子($n=1$, $m=0$)的极化率为 9/2(也可参见 § 76, 例题 4).

氢原子谱项的能量绝对值随着主量子数 n 的增大而很快地下降，可是斯塔克分裂却随之增大. 因此，当外电场足够强的时候，高激发能级的斯塔克分裂可以和该能级本身的能量值差不多大小，以致微扰论无法应用②，研究这个问题是很有趣的. 为此可以利用这样的事实：n 值很大的态都是准经典的.

作下列替换:

$$f_1=\chi_1/\sqrt{\xi},\ f_2=\chi_2/\sqrt{\eta}, \tag{77.10}$$

可以把(77.4)式化成以下形式:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2\chi_1}{d\xi^2}+\left(\frac{E}{2}+\frac{\beta_1}{\xi}-\frac{m^2-1}{4\xi^2}-\frac{\mathscr{E}}{4}\xi\right)\chi_1=0,\\ \frac{d^2\chi_2}{d\eta^2}+\left(\frac{E}{2}+\frac{\beta_2}{\eta}-\frac{m^2-1}{4\eta^2}+\frac{\mathscr{E}}{4}\eta\right)\chi_2=0.\end{aligned}\right\} \tag{77.11}$$

---

① G. Wentzel, I. Waller, P. Epstein 1926.

② 微扰论用于高能级的要求，是微扰项小于该能级本身的能量值(电子的结合能)，而不是小于能级之间的间距. 因为在准经典情形下(它恰好和高激发态相对应)，只要外场所给的力小于未扰系统中作用于粒子上的力，就可以算作小的微扰；这个条件和上述条件等价.

每一个这样的方程，在形式上等同于一个一维的薛定谔方程，粒子的总能量相当于$\frac{E}{4}$，而势能分别相当于下列函数：

$$\left.\begin{aligned} U_1(\xi) &= -\frac{\beta_1}{2\xi}+\frac{m^2-1}{8\xi^2}+\frac{\mathscr{E}}{8}\xi, \\ U_2(\eta) &= -\frac{\beta_2}{2\eta}+\frac{m^2-1}{8\eta^2}-\frac{\mathscr{E}}{8}\eta. \end{aligned}\right\} \tag{77.12}$$

图 25 和 26 分别表明这两个函数的大致形状($m>1$)．根据玻尔-索末菲量子化规则(48.2)，我们有：

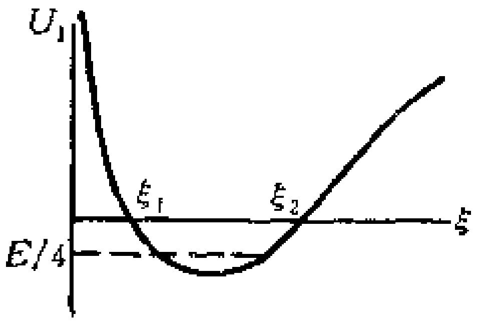


图 25

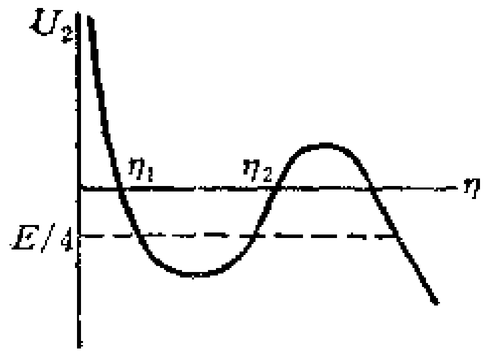


图 26

$$\left.\begin{aligned} \int_{\xi_1}^{\xi_2}\sqrt{2\left[\frac{E}{4}-U_1(\xi)\right]}d\xi &= \left(n_1+\frac{1}{2}\right)\pi, \\ \int_{\eta_1}^{\eta_2}\sqrt{2\left[\frac{E}{4}-U_2(\eta)\right]}d\eta &= \left(n_2+\frac{1}{2}\right)\pi. \end{aligned}\right\} \tag{77.13}$$

式中的 n_1 和 n_2 都是整数①．这两个式子隐含地确定了参量 β_1, β 和 E 的关系．再加上关系式 $\beta_1+\beta_2=1$，就能给出电场中位移能级的能量值．(77.13)式中的积分可以化成一些椭圆积分；这些方程式只能用数值方法求解．

强电场中的斯塔克效应由于另一现象而复杂化，这就是原子在外电场中的电离现象②．电子在外场中的势能 $\mathscr{E}z$，当 $z\to-\infty$

---

① 详细的研究表明，把 U_1 和 U_2 中的 m^2-1 改成 m^2 后，可得更精确的结果．这样一来，整数 n_1 和 n_2 就等于抛物量子数．

② C. Lanczos 1931.

时，可取任意大的负值．该电子在原子内的势能加上 $\mathscr{E}z$ 以后，结果使电子的运动区域增大（该电子的总能量 E 是负的），除了原子的内部区域以外，还包括沿阳极方向的远离原子核的区域．这两个区域被一个势垒所隔开，势垒的宽度随着 $\mathscr{E}$ 的增大而递减．然而在量子力学中，粒子穿透势垒的几率并不等于零．在目前情形下，电子穿过势垒从原子内部逸出的现象，就是该原子的电离过程．弱电场中的这种电离几率小得几乎等于零．但是这个几率将随 $\mathscr{E}$ 的增大而指数式地增大，在足够强的电场中就不可忽视[①]．

例　　题

1．试求氢原子（基态）在 $\mathscr{E}\ll 1$（常用单位制中为 $\mathscr{E}\ll m^2|e|^5/\hbar^4$）的电场中（每单位时间）的电离几率[②]．

解．在抛物坐标中"沿 η 坐标轴"有一个势垒（图 26）；电子沿 $z\to-\infty$ 方向从原子中被"拉出"，相当于它进入了 η 值很大的区域．为了求出电离几率，必须研究 η 值很大时（以及 ξ 值很小时）波函数的形式（下面将看到，在求逸出电子总几率流量的积分式时，小的 ξ 值是重要的）．基态电子的波函数（无外场时）为

$$\psi=e^{-\frac{1}{2}(\xi+\eta)}/\sqrt{\pi},\tag{1}$$

当有外场存在时，在我们感兴趣的区域内 ψ 和 ξ 的关系可以看作和(1)式相

---

① 这一现象提供了一个例证，说明小的微扰为什么有可能改变能谱的性质．即使是一个弱的电场 $\mathscr{E}$，也足以产生一个势垒和一个远离原子核的电子经典运动区．严格讲来，其结果是使电子的运动成为无限运动，从而使能谱由分立变成连续．但是，用微扰论方法求得的形式解仍有它的物理意义：这样给出的能级是属于这样的一些态，这些态虽然不完全是定态，但"差不多"都是定态．处于这样的一个态中的原子，将在很长时间内维持在这个态中．

可是，用微扰论计算能级的斯塔克分裂时，所得的级数并不是严格收敛的，它只是一个渐近级数：从该级数的某一项开始（微扰愈小，此项出现得愈晚），其后的项不是减小而是增大．

② 本题采用原子单位．

同，至于它和 η 的关系由下列方程确定.

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{1}{2\eta}+\frac{1}{4\eta^2}+\frac{1}{4}\mathscr{E}\eta\right]\chi=0 \tag{2}$$

$\left[\text{即 } E=-\frac{1}{2}, m=0, \beta_2=\frac{1}{2}\text{的(77.11)第二式}\right]$，其中 $\chi=\sqrt{\eta}\psi$. 令 η_0 为 η 的某个值(在势垒内)，满足 $1\ll\eta_0\ll1/\mathscr{E}$，当 $\eta\gtrsim\eta_0$ 时，波函数是准经典的. 另一方面，由于(2)式呈一维薛定谔方程的形式，我们可以应用(50.2)式. 作为边界条件，ψ 在 $\eta=\eta_0$ 处应该变成(1)式的波函数，我们就得到势垒之外的下列表式:

$$\chi=\left(\frac{\eta_0|p_0|}{\pi p}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{\xi+\eta_0}{2}+i\int_{\eta_0}^{\eta}pd\eta+\frac{1}{4}i\pi\right),$$

其中

$$p(\eta)=\left[-\frac{1}{4}+\frac{1}{2\eta}+\frac{1}{4\eta^2}+\frac{1}{4}\mathscr{E}\eta\right]^{\frac{1}{2}}.$$

我们只对平方 $|\chi|^2$ 感兴趣，因此指数幂的虚部并不重要. 令 η_1 为方程 $p(\eta)=0$ 的根，我们有

$$|\chi|^2=\frac{\eta_0}{\pi}\frac{|p_0|}{p}e^{-\xi}\exp\left[-2\int_{\eta_0}^{\eta_1}|p|d\eta-\eta_0\right]. \tag{3}$$

$\eta\gg1$ 时，我们在上式指数前的系数中令

$$|p_0|\approx\frac{1}{2},\quad p\approx\frac{1}{2}\sqrt{\mathscr{E}\eta-1}.$$

指数幂中必须保留 $p(\eta)$ 展式的下一项:

$$|\chi|^2=\frac{\eta_0}{\pi\sqrt{\mathscr{E}\eta-1}}e^{-\xi}\exp\left[-\int_{\eta_0}^{\eta_1}\sqrt{1-\mathscr{E}\eta}\,d\eta+\int_{\eta_0}^{\eta_1}\frac{d\eta}{\eta\sqrt{1-\mathscr{E}\eta}}-\eta_0\right],$$

其中 $\eta_1\approx1/\mathscr{E}$. 积分后($\eta_0\mathscr{E}$ 与 1 相比可略去)可得

$$|\chi|^2=\frac{4}{\pi\mathscr{E}}e^{-2/3\mathscr{E}}\frac{e^{-\xi}}{\sqrt{\mathscr{E}\eta-1}}. \tag{4}$$

通过垂直于 z 轴的一个平面的总几率流量(即欲求的电离几率 w)为

$$w=\int_0^\infty|\psi|^2v_z2\pi\rho d\rho,$$

ρ 为该平面内的圆柱半径. 对于大的 η(以及小的 ξ)我们可令

$$d\rho=d\sqrt{\xi\eta}\approx\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\eta}{\xi}}d\xi.$$

并把下列电子速度代入，

$$v_z \approx \sqrt{2\left(-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\mathscr{E}\eta\right)} = \sqrt{\mathscr{E}\eta - 1},$$

我们有

$$w = \int_0^\infty |\chi|^2 \pi \sqrt{\mathscr{E}\eta - 1}\, d\xi,$$

故最后得

$$w = (4/\mathscr{E}) e^{-2/3\mathscr{E}}. \tag{5}$$

用常用单位制时，则得

$$w = \frac{4m^3|e|^9}{\mathscr{E}\hbar^7} \exp\left(-\frac{2m^2|e|^5}{3\mathscr{E}\hbar^4}\right).$$

2. 求短程力势阱中的一个束缚 s 态电子被电场拉出的几率. 假定电场很弱，满足 $|e|\mathscr{E} \ll \hbar^2\kappa^3/m$，其中 $\kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$，$E$ 为阱中电子的结合能，m 为电子质量①.

解. 和例题 1 一样，对于弱电场，重要的是远距离($\kappa r \gg 1$)的情况. 阱中电子的束缚态波函数(无电场 $\mathscr{E}$)在该处具有渐近式

$$\psi = \frac{A\sqrt{\kappa}}{r} e^{-\kappa r},$$

式中 A 是一个与势阱形状有关的无量纲常数②. 用抛物坐标时，

$$r = \frac{1}{2}(\xi + \eta),$$

在 $\eta \gg \xi$ 区内波函数具有下列形式:

$$\psi \approx \frac{2A\sqrt{\kappa}}{\eta} \exp\left[-\frac{1}{2}\kappa(\xi+\eta)\right], \tag{6}$$

下面求解时质量、长度和时间的单位分别取 m, $1/\kappa$ 和 $m/\hbar\kappa^2$.

(6)式是 ξ 函数和 η 函数的乘积. 当有电场存在时，ψ 和 ξ 的关系可以取作与(6)式相同 (参见例题 1). 为了求出 ψ 和 η 的关系，我们采用抛物坐标中的薛定谔方程. 与库伦场情形不一样，势阱之场衰减很快，因此对本题至为重要的远距离处此场可以忽略. 于是薛定谔方程分离变量后又得 (77.11)式，在该式中现在必须令 $E = -\frac{1}{2}$ 和 $m = 0$，且其分离参量现在满足条件

---

① (Yu. N. Demkov, G. F. Drukarev 1964)

② 例如，当势阱半径 a 很小，以致满足 $a\kappa \ll 1$ 时，则有 $A = 1/\sqrt{2\pi}$；见 § 133.

$$\beta_1+\beta_2=0.$$

参量β_1应取$\frac{1}{2}$[使得当$\xi\mathscr{E}$很小时$\psi\sim e^{-\xi/2}$能够大致满足(77.11)式的第一个方程]；从而$\beta_2=-\frac{1}{2}$，ψ是η的函数，满足下列方程：

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\eta^2}+\left(-\frac{1}{4}-\frac{1}{2\eta}+\frac{1}{4\eta^2}+\frac{1}{4}\mathscr{E}\eta\right)\chi=0,\quad \chi=\psi\sqrt{\eta}.$$

和(2)式一样解此方程，(3)式改成

$$|\chi|^2=\frac{4A^2|p_0|}{\eta_0 p}e^{-\xi}\exp\left(-2\int_{\eta_0}^{\eta_1}|p|d\eta-\eta_0\right).$$

其中

$$p(\eta)=\left[-\frac{1}{4}-\frac{1}{2\eta}+\frac{1}{4\eta^2}+\frac{1}{4}\mathscr{E}\eta\right]^{\frac{1}{2}}.$$

其次，(4)式改成

$$|\chi|^2=\frac{A^2\mathscr{E}}{\sqrt{\mathscr{E}\eta-1}}\exp\left(-\xi-\frac{2}{3\mathscr{E}}\right).$$

最后，(5)式改成

$$w=\pi A^2\mathscr{E}\exp(-2/3\mathscr{E}),$$

用常用单位制时，得

$$w=\frac{\pi|e|\mathscr{E}A^2}{\hbar\kappa}\exp\left(-\frac{2\hbar^2\kappa^3}{3m|e|\mathscr{E}}\right).$$

3. 求势阱中的一个电子受均匀可变电场$\mathscr{E}=\mathscr{E}_0\cos\omega t$作用后，脱出阱外的几率(求出指数式精度即可)，假定电场的频率和振幅满足下列条件：

$$\hbar\omega\ll|E|,\quad |e|\mathscr{E}_0\ll\hbar^2\kappa^3/m.$$

其中$\kappa=\sqrt{2m|E|}/\hbar$，$|E|$为阱中电子的结合能(I. V. Keldysh 1964)①.

解. 按所述条件，脱出几率w是一个指数式小量．为了仅仅算出它的指数幂(不要求算出指数因子前的系数)，只需考虑沿外场方向(z轴方向)的一维运动就足够了．

为方便计，电场最好用一个矢势(不是标势) $A_z=A=-\frac{c\mathscr{E}_0}{\omega}\sin\omega t$ 来描

① 这可作为一个例子，说明带单位负电荷的一个离子被强光所电离的情况；这里的势阱是由电子和中性原子实相互作用而产生的．条件$\hbar\omega\ll|E|$保证了电磁波的场可作经典处理．

写. 则阱外区的电子哈密顿量为[见(111.3)式]

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}+\frac{|e|\mathscr{E}_0}{\omega}\sin\omega t\right)^2,$$

式中不含 z. 采用下列无量纲的变量和参量:

$$\tau=\frac{\hbar\kappa^2}{2m}t,\quad \eta=2\kappa z,\quad \Omega=\frac{2m\omega}{\hbar\kappa^2}=\frac{\hbar\omega}{|E|},\quad F=\frac{|e|m\mathscr{E}_0}{\hbar^2\kappa^3},$$

可把薛定谔方程写成下列形式:

$$\frac{1}{4}i\frac{\partial\Psi}{\partial\tau}=-\left(\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{iF}{\Omega}\sin\Omega\tau\right)^2\Psi,$$

其边界条件为, 解 $\Psi(\eta,\tau)$ 当 $\eta\to0$ 时应该等于未受扰的阱内电子波函数(具有能量 $E=-|E|$):

$$\eta\to0 \text{ 时},\quad \Psi\to e^{i\tau}. \tag{7}$$

由于问题是准经典的, 我们令具有指数式精度的解 Ψ 呈 $\Psi=\exp(iS)$ 形式, $S(\eta,\tau)$ 是经典作用量. 由于哈密顿量与坐标 η 无关, 沿经典轨道的广义动量 $p_\eta=p$ 是守恒量. 故

$$S=-\int_{\tau_0}^{\tau}H(p,\tau')d\tau'+\eta p+A,\qquad H(p,\tau)=4\left(p+\frac{F}{\Omega}\sin\Omega\tau\right)^2, \tag{8}$$

式中 A 和 τ_0 是常数. 根据作为坐标函数的作用量的含义(见《力学》, §43), p 必须取轨道在 τ 时刻位于 η 点的值, 亦即把 p 作为 η 和 τ 的函数由运动方程 $\partial S/\partial p=$ 常数确定:

$$\eta=\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{\partial H(p\tau')}{\partial p}d\tau', \tag{9}$$

式中的常数选得使 $\tau=\tau_0$ 时 $\eta=0$. (8)式和(9)式给出了作用量, 它是 τ_0 和 A 这两个常数的函数. 为了获得满足(7)式条件的解(与求出哈密顿-雅可俾方程的通解一样; 见《力学》, §47 附注), 我们必须把 A 看作是 τ_0 的函数, 而 τ_0 作为坐标和时间的函数, 由下式定义:

$$\partial S/\partial\tau_0=0, \tag{10}$$

显然有 $A(\tau_0)=\tau_0$; 故当 $\eta=0$ 和 $\tau=\tau_0$ 时, 我们有 $S=\tau_0$, 亦即 $S=\tau$. 这和条件(7)完全一致. 此时(10)式变成

$$H(p,\tau_0)+1=0, \tag{11}$$

(9)式和(11)式一起确定了 $\tau_0(\eta,\tau)$ 和 $p(\eta,\tau)$ 函数, 从而[把它们代入(8)式后]确定了波函数 $\Psi(\eta,\tau)$.

所求几率 w 与沿 z 轴的流密度成正比. 在经典通区内, 它等于 $v_z|\Psi|^2$.

经典通区开始点的坐标值，等于 $\mathrm{Im}\,S$ 不再增长时的点．在该点处 $(\partial \mathrm{Im} S/\partial \eta)_\tau=0$，由于 $\partial S/\partial \eta=p$，得 $\mathrm{Im}\,p=0$；再根据(9)式和(11)式我们可得 $\mathrm{Re}\,p=0$．根据这一条件，我们可以求出 τ_0 值，把 $p=0$ 代入(11)式后，得

$$\frac{4F^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega\tau_0=-1,$$

从而有

$$\Omega\tau_0=i\sinh^{-1}\gamma,\quad \gamma=\frac{\Omega}{2F}=\frac{\sqrt{2m|E|}\,\omega}{|e|\mathscr{E}_0}.$$

“时间”τ_0 为虚数这一点说明了这个过程是经典不可能的．
最后得

$$w\sim\exp\left\{-2\,\mathrm{Im}\left[\int_\tau^{\tau_0}\frac{4F^2}{\Omega^2}\sin^2\Omega\tau' d\tau'+\tau_0\right]\right\},$$

式中的 τ 可取任意实数值；积分的虚部不受影响．上式积出后，得

$$w\sim\exp\left\{-\frac{2|E|}{\hbar\omega}f(\gamma)\right\},\quad f(\gamma)=\left(1+\frac{1}{2\gamma^2}\right)\sinh^{-1}\gamma-\frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{2\gamma},\qquad (12)$$

$f(\gamma)$ 函数的极限式为

$$f(\gamma)\approx\frac{2}{3}\gamma,\quad (\gamma\ll1)$$

$$\approx\log 2\gamma-\frac{1}{2},\qquad (\gamma\gg1)$$

$\gamma\to0$ 时 w 的极限值，相当于粒子被恒定场拉出阱外的几率．

(12)式只当指数幂很大时才能应用．为此，在任何情况下必须具有 $\hbar\omega\ll|E|$ 的条件．